

84
UNIVERSITE DE MONTPELLIER

FACULTE DES SCIENCES

THÈSE

présentée à la Faculté des Sciences de l'Université de Montpellier
pour obtenir le grade de Docteur-Ingénieur

par

Jean - Paul DALLE

LICENCIÉ ES SCIENCES

INGÉNIEUR E.N.S.C.L.

Photoxydation de composés apparentés aux caroténoïdes

Soutenue le 25 Septembre 1968 devant la Commission d'examen

JURY:

MM. M. MOUSSERON

Président

A. CASADEVALL

H. CHRISTOL

Assesseurs

Mme M. MOUSSERON - CANET



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41555618_0006

UNIVERSITE DE MONTPELLIER

FACULTE DES SCIENCES

THÈSE

présentée à la Faculté des Sciences de l'Université de Montpellier
pour obtenir le grade de Docteur - Ingénieur

par

Jean - Paul DALLE

LICENCIÉ ÈS SCIENCES

INGÉNIEUR E.N.S.C.L.

Photoxydation de composés
apparentés aux caroténoïdes

Soutenue le Septembre 1968 devant la Commission d'examen

JURY :

MM. M. MOUSSERON

Président

A. CASADEVALL

H. CHRISTOL

Assesseurs

Mme M. MOUSSERON - CANET

FACULTE DES SCIENCES DE L'UNIVERSITE DE

M O N T P E L L I E R.

- - - - -

Doyen	A. CASADEVALL
Délégué au Conseil de l'Université	Ch. SAUVAGE
Premier Assesseur	
Délégué au Conseil de l'Université	P. DUMONTET.
Deuxième Assesseur	
Directeur du Collège Scientifique Universitaire de PERPIGNAN	J. RABINOVITCH
Directeur de l'I.P.E.S.	M. MAURIN
Chef des Services Administratifs	E. SIAU

Doyen Honoraire : P. MATHIAS

Professeurs Honoraires :

R. JACQUES	J. SOULA
H. CASTERAS	G. DENISOT
E. CARRIERE	J. GRANIER
E. TURRIERE	Ch. BOUHET.

Professeurs Titulaires :

M. M. MOUSSERON	Chimie Organique
M. L. EMBERGER	Botanique
M. J.P. ROIG	Physique
M. P. CHATELAIN	Minéralogie & Cristallographie.
Melle O. TUZET	Zoologie
Melle G. CAUQUIL	Chimie Organique
M. G. COUCHET	Mécanique Supérieure
M. J. SALVINIEN	Chimie - Physique
Melle A.M. VERGNOUX	Physique
M. J. AVIAS	Géologie
M. P. VIELES	Chimie
M. J. RABINOVITCH	Physique (C.S.U. P.)
M. E. KAHANE	Chimie Biologique
M. J.J. MOREAU	Mécanique ^R ationnelle
M. B. CHARLES	Mathématiques Pures
M. J. MOTTE	Biologie Végétale
M. R. JOUTY	Physique
M. P. DUMONTET	Physique
M. R. LEGENDRE	Zoologie
M. I. ASSENMACHER	Physiologie Animale.
M. A. CASADEVALL	Chimie Organique
M. B. PISTOULET	Physique
M. Ch. ROUMIEU	Analyse Supérieure

M.	J. ROBIN.....	Physique
M.	A. POTIER	Laboratoire des Acides Minéraux.
M.	R. LAFONT	Physique
M.	R. JACQUIER	Chimie
M.	J. FALGUEIRETTES	Minéralogie
M.	J. REGNIER	Chimie
Mme	J. CHARLES	Mathématiques.
M.	P. CAILLON	Physique
M.	J. ROUZAUD	Chimie
M.	Ch. SAUVAGE	Botanique
M.	H. CHRISTOL	Chimie (E.N.S.I.)
Mme	G. VERNET	Biologie Animale
M.	L. CECCHI	Physique
M.	H. ANDRILLAT	Astronomie
M.	M. SAVELLI	Physique
M.	M. MATTAUER	Géologie
M.	L. EUZET	Zoologie (C.S.U. I)
M.	C. DELOUPY	Physique
M.	L. GRAMBAST	Botanique

Professeurs Sans chaire :

Mme	M.L. de POUQUES	Botanique (C.S.U.I)
M.	P. MURAOUR	Géophysique Appliquée.
M.	G. TOURNE	Chimie
M.	J. REMY	Géologie
M.	P. DEMANGEON	Géologie
M.	A. BONNET	Botanique
M.	C. DELOUPY	Physique
Mme	S. ROBIN	Physique
M.	L. GRAMBAST	Botanique
M.	J.P. LAFONT	Mathématiques
Mme	Ch. DUBOUL-RAZAVET	Géologie (C.S.U.P.)

M.	E. GROUBERT.....	Physique
Mme	H. GUASTALLA	Biologie Physico- Chimique.
M.	G. LAMATY	Chimie
M.	F. PROUST	Géologie
Melle	A. BAILLETTE	Mathématiques (C.S.U. P.)
M.	A. BASSOMPIERRE	Physique
M.	R. NARTY	Psychophysio- logie.
M.	M. MAURIN	Chimie
M.	W. ROBY	Mathématiques
Mme	N. PARIS	Physiologie végétale.

Professeurs ASSOCIES.

M.	E. AKUTOWICZ	Mathématiques.
M.	A. NICALI	Mathématiques.
M.	C. VAGO	Biologie Animale.
M.	K. KOHLER.....	Biochimie

Maîtres de Conférences :

M.	R. GAUFRES	Chimie
M.	J.J. SCULIER	Chimie (C.S.U. P.).
M.	J. PARS	Zoologie
M.	P. MOLINO	Mathématiques
M.	G. BOUCHNOT	Physique
M.	Y. GUITTON	Physiologie Végétale (C.S.U. P.).

M.	F. BOMBRE	Physique (C.S.U. P.).
M.	C. PUISSEGUR.....	Biologie Anima- le (C.S.U. P.)
M.	P. VIALLET	Chimie (C.S.U.F
M.	L. THALER	Géologie
M.	J. LEGRAND	Physiologie Animale
M.	M. ROUZEYRE	Physique
M.	P. SABATIER	Mathématiques
M.	Ch. CASTAING	Mathématiques

Chargés d'Enseignement :

M.	M. LEFRANC	Mathématiques
M.	A. STURER	Mathématiques
M.	C. BENZAKEN	Mathématiques
Melle	Ch. BARBANCE	Mathématiques

A MON MAITRE

Monsieur le Professeur MOUSSERON

Professeur à la Faculté des Sciences de Montpellier

Directeur de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de
Montpellier.

Membre correspondant de l'Académie des Sciences.

A Monsieur le Doyen CASADEVALL

Professeur à la Faculté des Sciences de Montpellier.

A Monsieur le Professeur CHRISTOL

Professeur à la Faculté des Sciences de Montpellier

A Madame MOUSSERON-CANET

Directeur de Recherche au C.N.R.S.

A mes parents.

AVANT PROPOS

Ce travail a été réalisé à l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier dans le laboratoire de Monsieur le Professeur Mousseron.

Je tiens d'abord à exprimer ma profonde gratitude à Monsieur le Professeur MOUSSERON qui m'a fait l'honneur de m'accepter dans son laboratoire. La haute valeur de son enseignement et son enthousiasme pour la recherche ont largement contribué à ma formation scientifique.

Je remercie Monsieur le Doyen CASADEVALL pour l'honneur qu'il me fait de bien vouloir siéger à ce jury.

Je remercie Monsieur le Professeur CHRISTOL pour ses conseils et pour l'honneur qu'il me fait de juger ce travail.

A Madame MOUSSERON-CANET Directeur de Recherches au C.N.R.S. qui a dirigé ce travail, je tiens à exprimer ici toute ma reconnaissance, pour m'avoir initié à la recherche en me faisant profiter de ses grandes connaissances et de son expérience.

Je remercie mes camarades de laboratoire dont la sympathie a rendu ce travail plus agréable et tous ceux qui en ont facilité la réalisation, notamment les techniciens du laboratoire et le personnel des services de spectrographie et de microanalyse.

- Les réactions d'oxydation photosensibilisées : mécanisme

Les réactions d'oxydation photosensibilisées, qui comprennent l'ensemble des réactions d'oxydation nécessitant un apport indirect d'énergie lumineuse, ont été mises en évidence pour la première fois par A. WINDAUS en 1928 (1). Elles consistent en l'action d'oxygène excité photochimiquement, sur un substrat, cet oxygène reçoit son énergie d'un sensibilisateur qui absorbe en général dans le visible. On peut assimiler ce sensibilisateur à un catalyseur en ce sens qu'il contrôle la réaction en tant que relai sans subir de modifications irréversibles. Il importe avant tout d'examiner les propriétés de la molécule d'oxygène à l'état fondamental et dans ses divers états excités.

La molécule d'oxygène est biatomique, elle est la combinaison de deux atomes ayant pour configuration électronique $1s^2, 2s^2, 2p^2x, 2p^1y, 2p^1z$. Soit z l'axe de la molécule O_2 ; la combinaison des orbitales $2s$ et $2p_z$ donne quatre orbitales moléculaires. σ_{2s} liante, σ_{*2s} antiliante, σ_{2z} liante, σ_{*2z} antiliante. Les deux orbitales atomiques $2p_x$ donnent une orbitale π liante (π_x) et une orbitale π antiliante (π_{*x}), de même les orbitales $2p_y$ donnent π_y et π_{*y} , pour des raisons de symétrie, l'énergie de ces quatre orbitales est la même (2)(3).

Les orbitales π_x et π_y étant remplies, il reste six combinaisons possibles permettant de distribuer les deux électrons restants dans π_{*x} et π_{*y} . Trois de ces combinaisons

constituent l'état fondamental de la molécule O_2 .

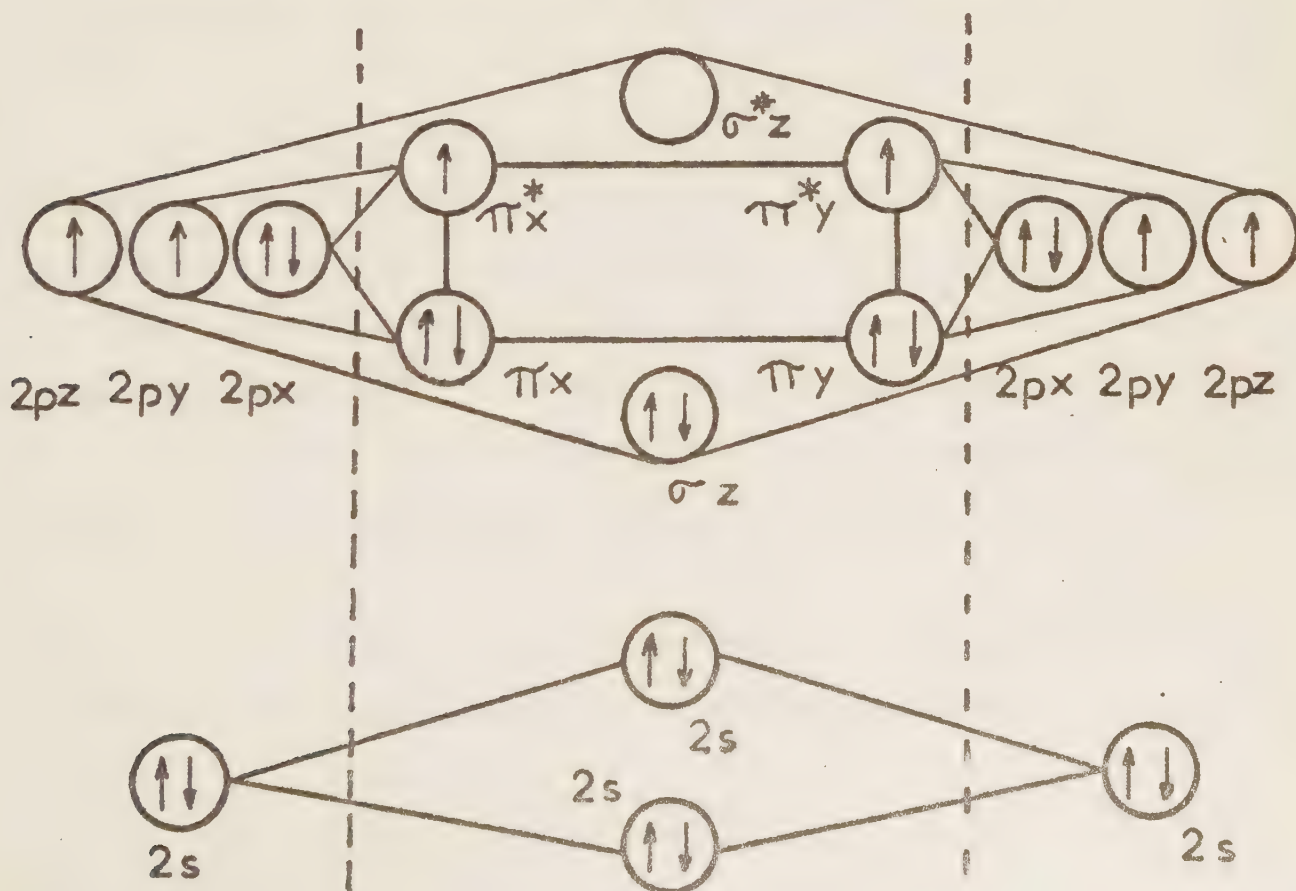
$$\Psi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} [\pi^*_{*x} \pi^*_{*y}] \alpha(1) \alpha(2)$$

$$\Psi_2 = \frac{1}{2} [\pi^*_{*x} \pi^*_{*y}] [\alpha(1) \beta(2) + \alpha(2) \beta(1)]$$

$$\Psi_3 = \frac{1}{\sqrt{2}} [\pi^*_{*x} \pi^*_{*y}] \beta(1) \beta(2)$$

avec $\pi^*_{*x} \pi^*_{*y} = \pi^*_{*x}(1) \pi^*_{*y}(2) - \pi^*_{*y}(1) \pi^*_{*x}(2)$

α et β étant les fonctions de spin ; le nombre de spin est respectivement pour Ψ_1 , Ψ_2 , et Ψ_3 : +1, 0, -1. On voit donc que le niveau fondamental est un état de triplet possédant deux électrons célibataires, on le représente par $^3\Sigma_g^-$.



Les trois arrangements restants correspondent à des états de singulet excité, les deux premiers donnent un état de singulet doublement dégénéré $^1\Delta_g$.

$$\Psi_4 = \frac{1}{2} [\pi_{*x(1)} \pi_{*x(2)} - \pi_{*y(1)} \pi_{*y(2)}] |\alpha \beta|$$

$$\Psi_5 = \frac{1}{2} [\pi_{*x(1)} \pi_{*y(2)} + \pi_{*y(1)} \pi_{*x(2)}] |\alpha \beta|$$

où $|\alpha \beta| = \alpha(1) \beta(2) - \alpha(2) \beta(1)$

Le dernier arrangement correspond à l'état de singulet $^1\Sigma_g^+$.

$$\Psi_6 = \frac{1}{2} [\pi_{*x(1)} \pi_{*x(2)} + \pi_{*y(1)} \pi_{*y(2)}]$$

On doit tout de suite remarquer que l'oxygène a un état de triplet fondamental qui le rend capable de faciliter les processus impliquant un changement de multiplicité; il accroît en particulier le nombre des conversions triplet singulet et singulet triplet ce qui lui permet, entre autres, d'inhiber les émissions de fluorescence et de phosphorescence ou de faciliter les absorptions singulet fondamental, triplet excité (4)(5).

Les deux premiers états de singulet excité de l'oxygène ont une grande stabilité en raison de la faible probabilité des transitions :

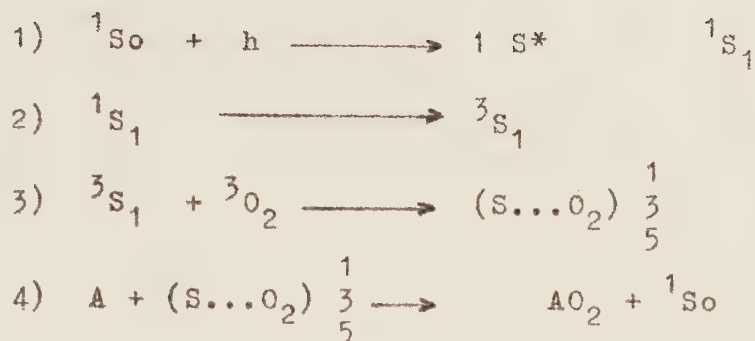


Leurs durées de vie sont respectivement de 45 minutes (6)(7) et de 7 secondes en phase gaz et à une pression de 0,1 mm de mercure (8)(9) pour $^1\Delta_g$ et $^1\Sigma_g^+$; $^1\Sigma_g^+$ est toutefois très rapidement désactivé par des traces de vapeur d'eau. Leur importance est évidemment fonction de leur durée de vie, c'est ce qui fait l'intérêt de la durée de vie tout à fait exceptionnelle de O_2 $^1\Delta_g$.

	Configuration de π^*_{*x} et π^*_{*y}		Energie en Kcal	Energie en cm^{-1} (10)	Durée de vie sous 0,1 mm Hg
$^3\Sigma_g^-$	$\uparrow$	$\uparrow$	0	0	
$^1\Delta_g$	$\uparrow\downarrow$	—	22,63	7918,1	45 min
$^1\Sigma_g^+$	$\uparrow$	$\downarrow$	37,70	13195,2	7 sec.

Un des problèmes principaux posés par les réactions de photoxydation sensibilisées est de savoir si le réactif est un complexe sensibilisateur-oxygène excité, ou bien, l'oxygène excité lui-même, ces deux hypothèses étant les seules compatibles avec les résultats des cinétiques de photoxydation.

1/ L'hypothèse d'un complexe relativement stable entre le sensibilisateur et l'oxygène excité a été émise initialement par SCHÖNBERG (11)(12), puis reprise par SCHENCK (13) (14)(15)(16), LIVINGSTON (17)(18)(19) et OSTER (20)(21). Le mécanisme qu'ils ont proposé peut être schématisé ainsi, S étant le sensibilisateur dans ses divers états de multiplicité et A le substrat :



Ces diverses étapes correspondant à :

1) L'absorption d'un quantum lumineux par le sensibilisateur qui passe à un état de singulet excité et revient ensuite très rapidement au premier état de singulet excité.

2) l'inversion du spin d'un électron de ${}^1\text{S}_1$ (intersystem crossing) et au passage au premier état de triplet excité ; la probabilité de telles transition avec modification du nombre de spin est très faible ce qui explique que ${}^3\text{S}_1$ ait une durée de vie considérablement plus élevée que ${}^1\text{S}_1$ et que ce soit le triplet du sensibilisateur qui soit impliqué dans la réaction et non le premier état de singulet excité.

3) la formation entre le triplet du sensibilisateur et l'oxygène fondamental (à l'état de triplet) d'un complexe de transfert de charge excité qui peut être un singulet, un triplet ou un quintet.

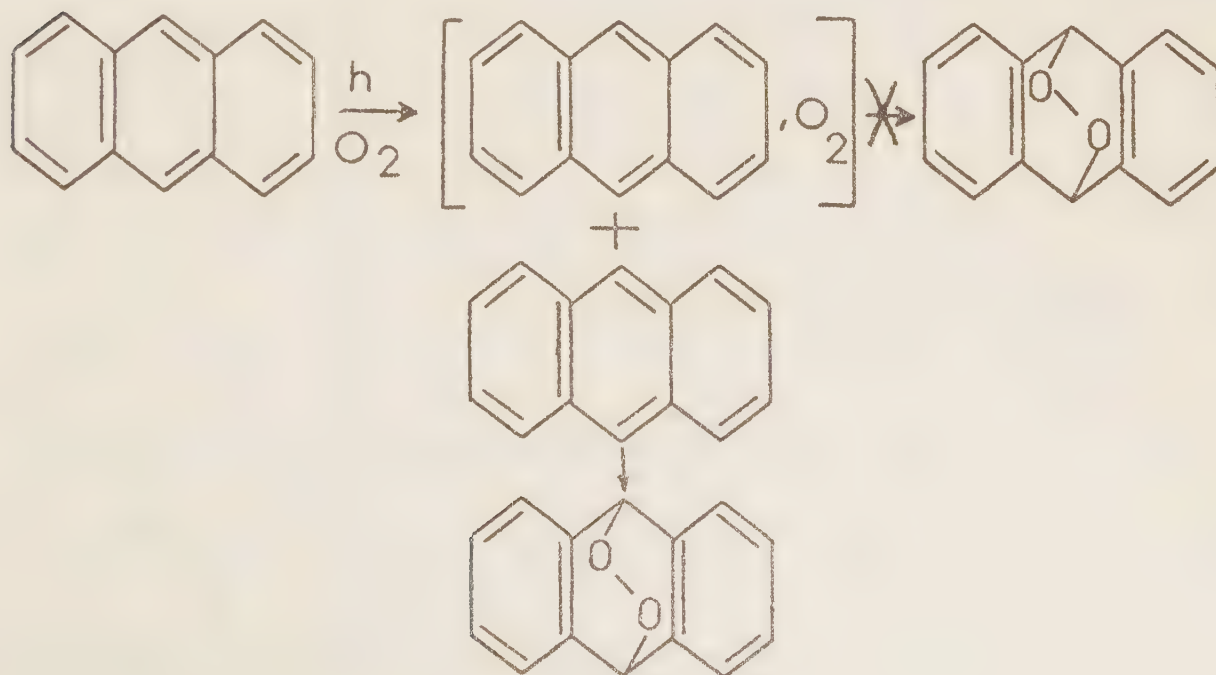
4) la réaction entre ce complexe excité ou môle-oxyde et le substrat, puis à la formation d'un peroxyde AO_2 suivie du retour du sensibilisateur à son état fondamental ${}^1\text{So}$.

Le point fondamental de ce mécanisme est de faire intervenir un complexe de transfert de charge sensibilisateur-

oxygène, le complexe ayant une durée de vie suffisante pour réagir sur le substrat (22). Cette interprétation est fondée principalement sur les résultats obtenus par SCHENCK et al, des études cinétiques des réactions de photoxydation (15)(16), et l'étude de la stéréospécificité de l'oxydation de substrats tels que le (+) carène et le (+) limonène (23)(24).

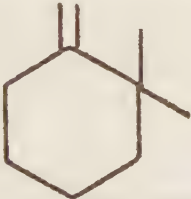
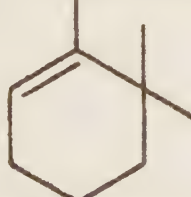
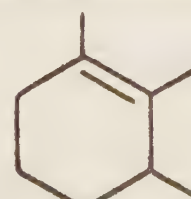
2/ De nombreux résultats obtenus récemment militent toutefois en faveur de la seconde hypothèse et semblent bien démontrer que l'attaque du substrat n'est pas le fait d'un complexe sensibilisateur-oxygène mais bien de l'oxygène seul.

Les études cinétiques de la réaction de photoxydation autosensibilisée de l'anthracène ont montré (25) que c'étaient deux molécules différentes qui servaient de sensibilisateur et de substrat, ce qui est peu compatible avec le mécanisme proposé par SCHENCK.



D'autre part BOURDON et SCHNURIGER (26), reprenant les expériences de KAUTSKY (27)(28)(29)(30), ont montré qu'il était possible d'effectuer des photoxydations en matrice solide alors que les molécules de sensibilisateur et de substrat sont séparées par une distance telle que seule la diffusion de l'espèce oxydante, du sensibilisateur vers le substrat, puisse expliquer la réaction obtenue.

Enfin en 1963 FOOTE et WEXLER (31)(32) puis COREY (33) ont montré que l'on obtenait les mêmes produits et dans des proportions semblables en faisant réagir sur un substrat de l'oxygène singulet produit par voie chimique ou par voie électrique, la répartition de ces produits est en outre, totalement différente de celle obtenue par autoxydation ; par exemple dans le cas du 1-2 diméthylcyclohexène on obtient (34)(35)(36).

	photoxydation	$^1\text{O}_2(\Delta g)$	Autoxydation
	89%	91%	6%
	11%	9%	39%
	0%	0%	54%

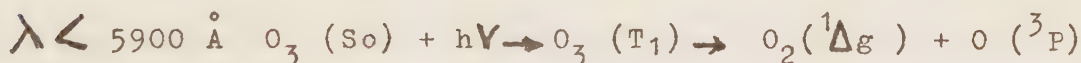
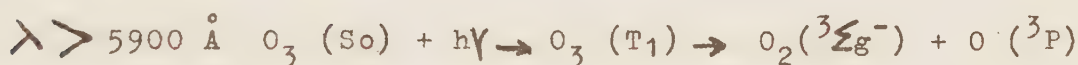
L'irradiation d'un sensibilisateur en présence d'oxygène est une méthode de choix pour produire de l'oxygène singulet, il existe toutefois d'autres moyens qui permettent d'accéder à $O_2 : ^1\Delta_g$ ou $^1\Sigma_g^+$.

- L'irradiation directe de l'oxygène.

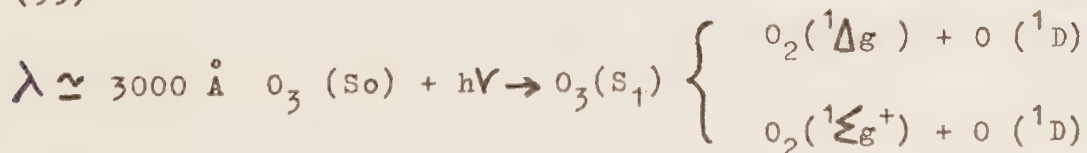
Bien que la probabilité des transitions triplet singulet soit très faible on ne peut les négliger lors de l'irradiation de l'atmosphère par la lumière solaire. On observe en effet des bandes d'absorption à $7600 \text{ \AA}$ et $1200 \text{ \AA}$ correspondant aux transitions : (10)(37)



D'autres réactions photochimiques faisant intervenir l'ozone et l'oxygène atomique peuvent produire de l'oxygène singulet



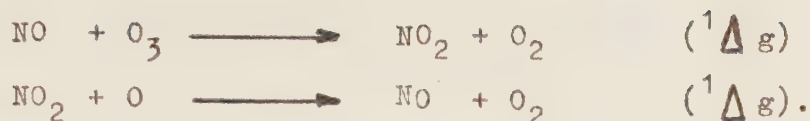
avec de l'ultraviolet proche on obtient de l'oxygène atomique 1D (35)



- Les réactions en phase gaz.

Il semble que le cycle de l'azote atmosphérique débouche aussi sur la production d'oxygène singulet, on a en particulier

(38) (39)

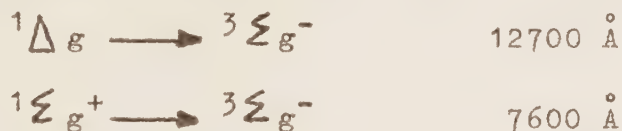


- L'action de microondes électro-magnétiques.

A partir de 1955, une série de méthodes ont été développées permettant de produire de l'oxygène moléculaire excité ${}^1\Delta_g$ par décharge de microondes de fréquence 5 ; 6,7 ; 2450 Mc/se dans un tube ou dans une cavité résonnante contenant de l'oxygène. (33)(40)(41)(42). En travaillant à une pression comprise entre 0,5 et 5 torr d'oxygène et avec des générateurs d'une puissance de 100 à 250 watts on obtient de 10 à 20 % d'oxygène ${}^1\Delta_g$ qui par dismutation donne aussi ${}^1\Sigma_g^+$



La mise en évidence de ces états excités est faite par spectrométrie de masse ou par mesure de l'intensité lumineuse produite par les transitions

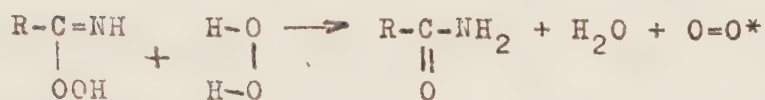
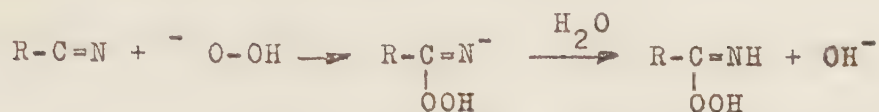


- Les réactions chimiques en phase liquide.

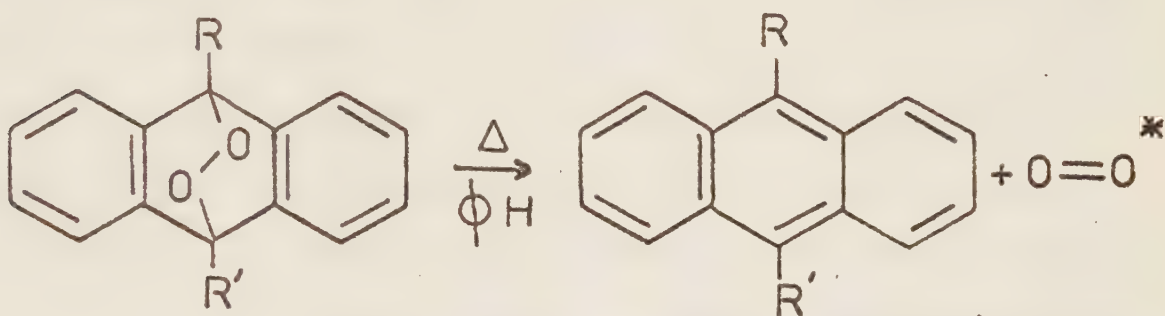
Il est possible de produire de l'oxygène singulet avec environ 10 % de rendement par réaction d'un composé à halogène positif sur de l'eau oxygénée (31)(32)(43), et oxygène est alors pour la plus grande part à l'état ${}^1\Delta_g$ (44).



ou par action d'eau oxygénée alcaline sur un nitrile



Une dernière méthode consiste à chauffer des solutions de peroxydes d'anthracènes substitués en 9 et 10 (45), le peroxyde régénère alors l'hydrocarbure de départ et donne de l'oxygène moléculaire excité.

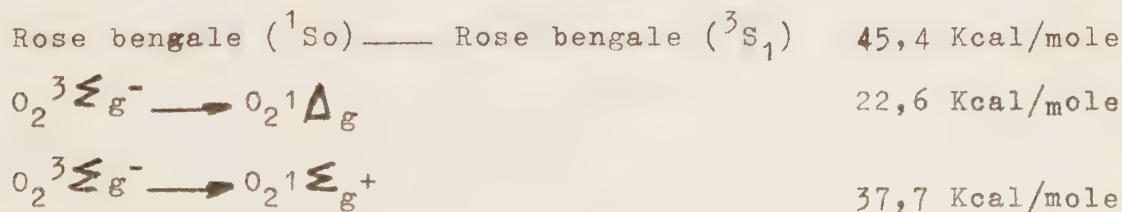


Les résultats obtenus à ce jour semblent en faveur d'un mécanisme très proche de celui proposé initialement par KAUTSKY

- 1) $^1\text{S}_0 + h\nu \longrightarrow \text{S}^* \longrightarrow ^1\text{S}_1$
- 2) $^1\text{S}_1 \longrightarrow ^3\text{S}_1$
- 3) $^3\text{S}_1 + \text{O}_2, ^3\Sigma_g^- \longrightarrow (\text{S}\dots\text{O}_2) \begin{smallmatrix} 1 \\ 3 \\ 5 \end{smallmatrix}$
- 4) $(\text{S}\dots\text{O}_2)^3 \longrightarrow ^1\text{S}_0 + \text{O}_2 \quad ^1\Delta_g \text{ ou } ^1\Sigma_g^+$
- 5) $\text{A} + \text{O}_2 \quad ^1\Delta_g \text{ ou } ^1\Sigma_g^+ \longrightarrow \text{AO}_2$

On a d'abord une excitation de la molécule de sensibilisateur et un retour rapide au premier état de singulet excité, par renversement du spin d'un électron, on obtient le premier état de triplet excité (les sensibilisateurs sont d'autant plus efficaces que le rendement de leur "intersystem crossing" est élevé) (15). Le sensibilisateur à l'état de triplet forme avec l'oxygène fondamental $^3\Sigma_g^-$ un complexe de transfert de charge, ce complexe peut avoir pour nombre de spin 0, 1 ou 2 (22). Lorsque le spin du complexe est 1, on obtient de l'oxygène singulet excité et le sensibilisateur à son état fondamental (2). C'est l'oxygène singulet seul qui réagit ensuite sur le substrat.

L'espèce réagissante est vraisemblablement $O_2^1\Delta_g$, en effet, $^1\Delta_g$ qui est analogue au point de vue répartition électronique à l'éthylène doit donner des réactions faisant intervenir deux électrons et être un réactif particulièrement électrophile; $^1\Sigma_g^+$, lui, ressemble énormément à l'oxygène fondamental et doit plutôt donner des réactions ne faisant intervenir qu'un électron, telles des abstractions d'hydrogène (35). KEARNS (46) a toutefois montré récemment que l'irradiation du rose bengale en présence d'oxygène donnait surtout $O_2^1\Sigma_g^+$ ce qui est compatible avec les énergies des trois transitions.

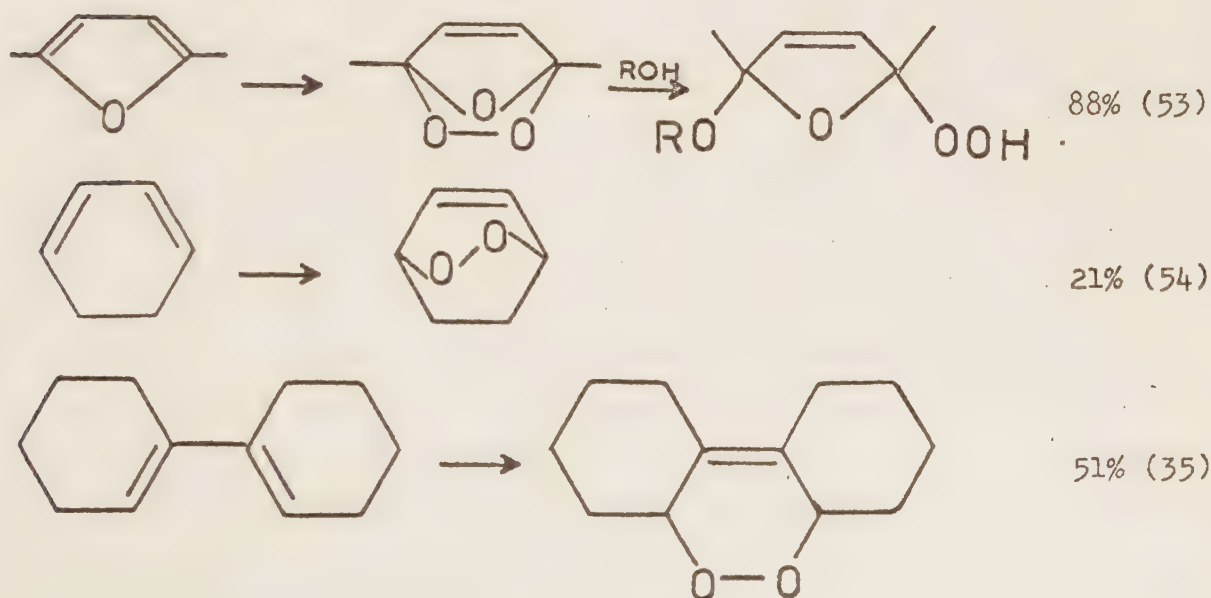


La distribution des produits de photooxydation d'un substrat est la même que celle obtenue par HClO^- , H_2O_2 et n'est pas fonction de la concentration en substrat, ce qui montre bien que le réactif agissant est $^1\Delta_g$ (47)(48).

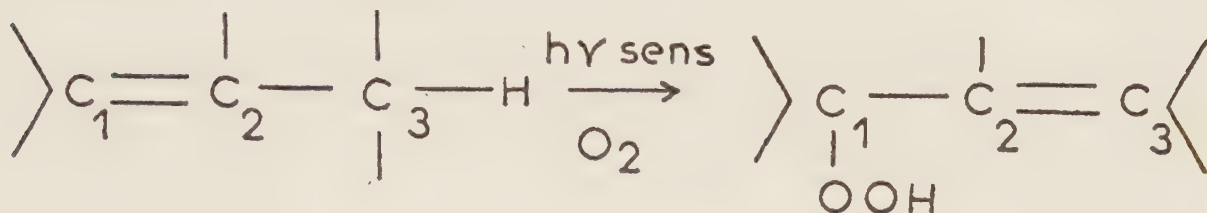
On doit donc admettre que $^1\Sigma_g^+\text{O}_2$ formé donne quantitativement $^1\Delta_g\text{O}_2$ puisque l'on a montré que le rendement quantique maximum des photooxydations sensibilisées par le rose bengale était dans les meilleurs cas de un lorsqu'il est rapporté à la formation du triplet du sensibilisateur (15)(49).

Les substrats peuvent être variés; l'oxygène singulet donne deux types principaux de réactions: des réactions d'addition 1-4 analogues à la réaction de Diels-Alder et des réactions conduisant à des hydroperoxydes allyliques analogues à la "ène-réaction" (50)(51)(52).

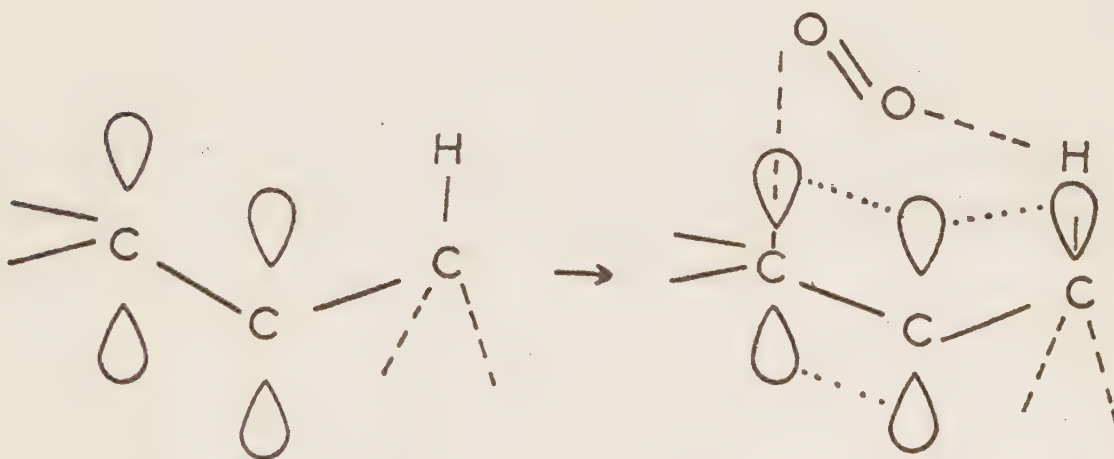
Parmi les réactions du premier type on peut citer entre autres :



Les réactions du second type ont lieu avec des substrats possédant un hydrogène allylique (55).



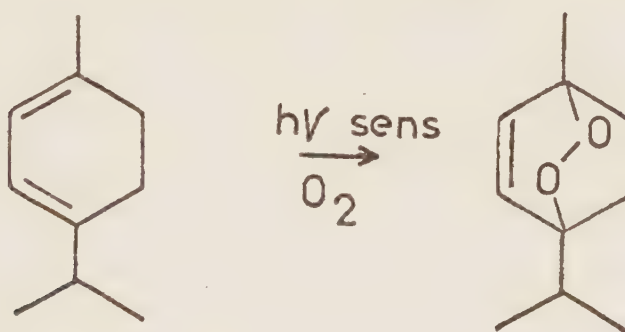
La stéréochimie des produits obtenus a amené SCHENCK et NICKON à proposer un état de transition cyclique, l'oxygène étant introduit du côté où l'on arrache l'hydrogène allylique. La réaction a facilement lieu si l'hydrogène arraché est tel que la liaison CH soit perpendiculaire au plan de la double liaison initiale (56)(57)(58).



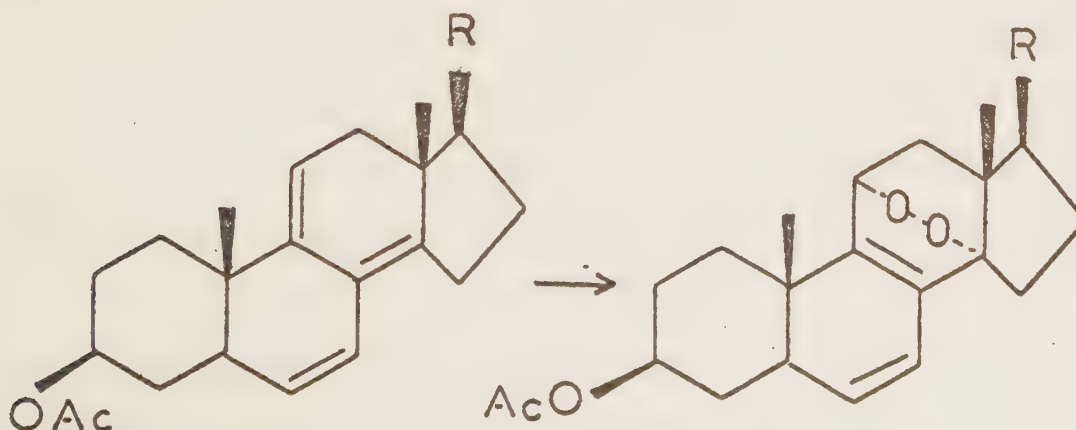
Ainsi que l'avait prédit DUFRAISSE, l'intérêt des réactions d'oxydation photosensibilisées est évident quand on considère l'abondance naturelle de l'oxygène et de la lumière.

Les principaux travaux qui ont été réalisés concernent la photooxydation sensibilisée des acides aminés, des peptides et des protéines; on a également étudié les modifications photodynamiques des enzymes et des acides nucléiques. Les applications des réactions d'oxydation photosensibilisées à la synthèse de produits d'intérêt biologique restent encore très limitées.

Le premier résultat obtenu a été la synthèse du peroxyde d'alpha terpinène par SCHENCK et ZIEGLER, qui s'est avéré être entièrement identique à l'ascaridole, constituant essentiel de l'huile de chénopodium (59)(60).



La synthèse de la cortisone à partir du peroxyde de déhydroergostérol a été réalisée simultanément par BLADON, HENBEST et al et par AGNELLO, LAUBACH et al. (61)(62).



On peut enfin citer les synthèses de la cantharidine par SCHENCK (63) et de l'oxyde de rose par SCHENCK et OHLOFF (64).

Applications biologiques des réactions d'oxydation photosensibilisées : rôle des caroténoïdes dans l'appareil photosynthétique

Les réactions d'oxydation photosensibilisées ayant lieu "in vivo" nécessitent, pour se produire, un sensibilisateur adéquat, de la lumière et de l'oxygène ; de telles conditions sont remplies entre autres au niveau des chloroplastes ou des organes en tenant lieu tels les "granae" des bactéries photosynthétiques. C'est à ce niveau que se fait la liaison entre des molécules n'absorbant pratiquement pas dans le visible tels les hydrates de carbone, les graisses, les protéines et les acides nucléiques, et des molécules telles les chlorophylles, les phycobilines, le phytochrome et les caroténoïdes (65)(66).

La mise en évidence, par des méthodes biologiques, du rôle des caroténoïdes dans les photoxydations sensibilisées par des pigments endogènes ou exogènes date de 1955. Deux séries de travaux parallèles ont montré que l'un des rôles des caroténoïdes était de protéger les cellules vivantes contre une photoxydation sensibilisée par la chlorophylle ou d'autres pigments.

Les premiers travaux ont été effectués sur des bactéries photosynthétiques mutantes, par exemples des mutants de "Rhodospseudomonas sphéroïdes". Dans ces mutants, les caroté -

noïdes conjugués habituels sont remplacés par un polyène plus saturé, le phytoène; les bactéries synthétisent toujours de la bactériochlorophylle mais en quantité moindre que les cellules normales.

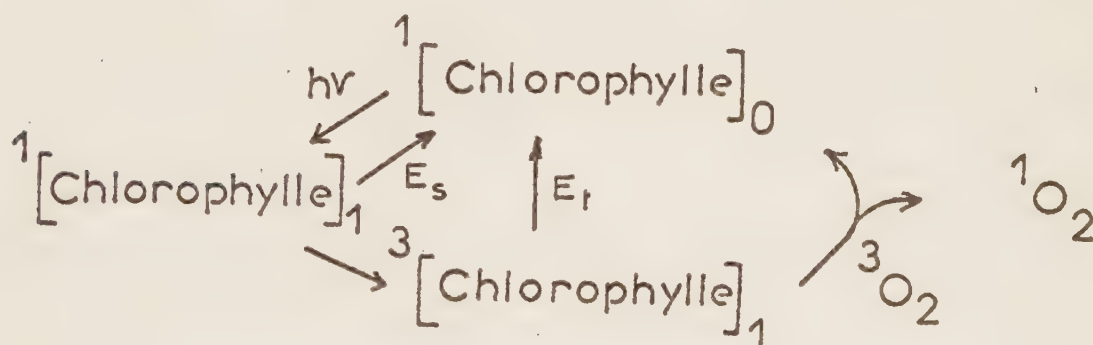
Le mutant vit normalement en présence de lumière lorsqu'il se trouve dans des conditions strictement anaérobies; par contre, si on l'expose simultanément à la lumière et à l'oxygène, sa bactériochlorophylle est détruite et il meurt rapidement, alors que les cellules normales survivent dans de telles conditions. L'irradiation a été effectuée également à l'aide d'un filtre ne laissant passer que la lumière qu'absorbe la bactériochlorophylle (820-920 mμ): le résultat est identique. On voit donc que c'est bien la conjonction oxygène et lumière absorbée par la bactériochlorophylle qui tue le mutant. (67)(68)(69)(70).

La deuxième série de travaux a été effectuée sur des souches normales de bactéries photosynthétiques : rhodospseudomonas sphéroïdes, rhodospirillum rubrum et chromatium. Dans ce cas, on inhibe la transformation du phytoène en carotène chez ces bactéries en les élevant en présence de diphénylamine; la transformation est réversible et il suffit de supprimer la diphénylamine pour que reprenne la synthèse des caroténoïdes. On observe alors les mêmes phénomènes que précédemment, c'est à dire une mort rapide des bactéries lorsqu'elles sont soumises à l'action simultanée de l'oxygène et de la lumière. (70)(71)(72)(73).

Pour "chromatium", on observe un effet analogue avec les chromatophores isolés. Ceux-ci, irradiés en présence d'oxygène,

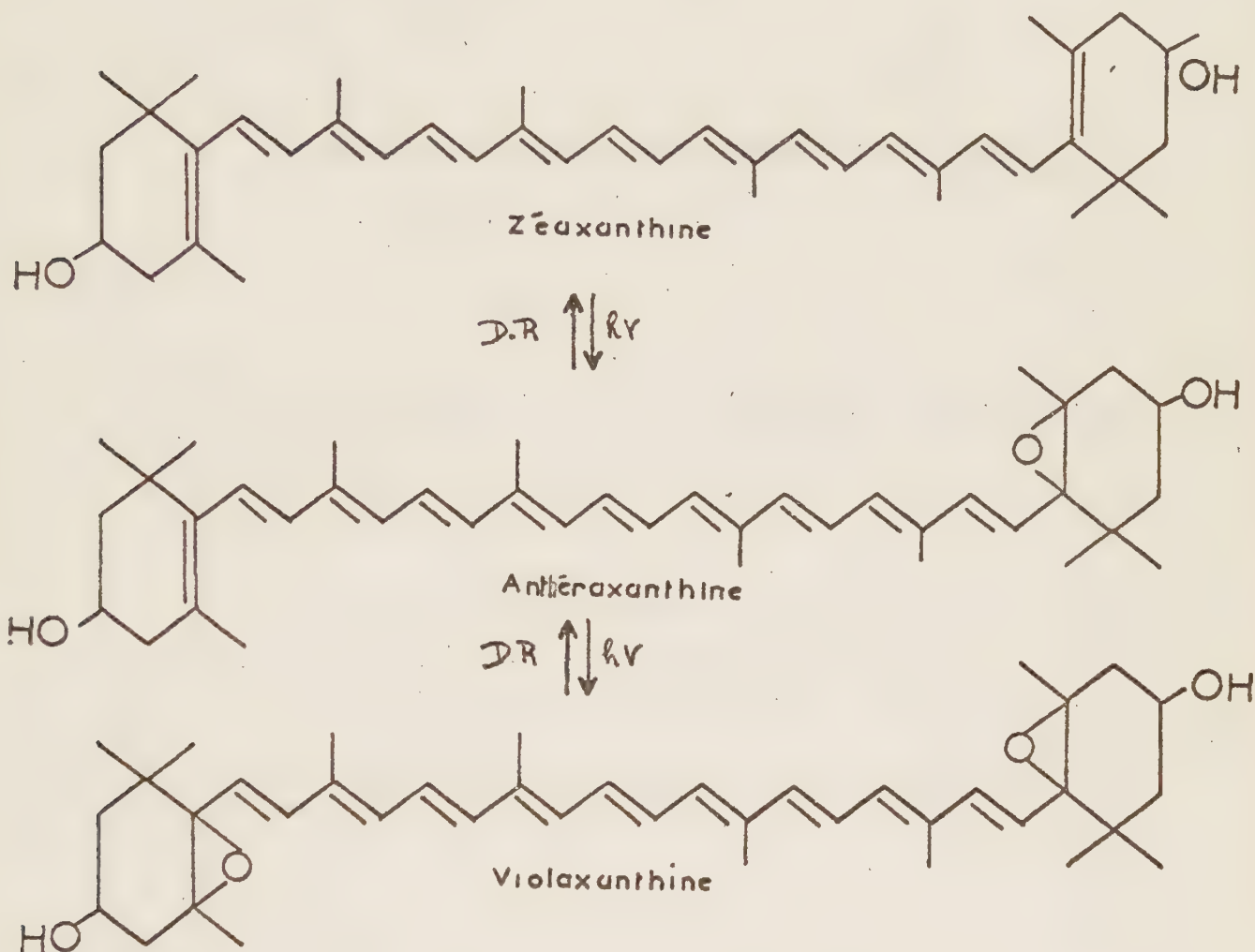
perdent la totalité de leur activité de photophosphorylation en 10 minutes lorsqu'ils sont privés de caroténoïdes conjugués, par contre, quand ils possèdent leurs caroténoïdes, ils ont une activité de 63 % au bout de 10 minutes et de 42 % au bout de 30 minutes (75). Des études analogues ont généralisé les résultats précédents aux bactéries n'effectuant pas la photosynthèse et à des chloroplastes de maïs mutant (76)(77)(78)(79).

Une des hypothèses que l'on peut émettre pour expliquer ces résultats est que les caroténoïdes piègent l'oxygène singulet formé par transfert du triplet de la chlorophylle à l'oxygène fondamental (70), on peut proposer le mécanisme suivant.



Il est évident que l'on doit alors envisager une deuxième série de réactions permettant de passer des produits d'oxydation du carotène aux carotènes initiaux. De tels cycles ont été étudiés principalement par YAMAMOTO; en particulier dans le cas de "*Euglenia gracilis*", il a montré que l'on passait réversiblement de la violaxanthine à l'anthéroxanthine et à la

zéaxanthine, les réactions d'oxydation étant des réactions purement photochimiques et non enzymatiques, les réactions de réduction sont enzymatiques et gouvernées par des photoproduits (80)(81)(82).

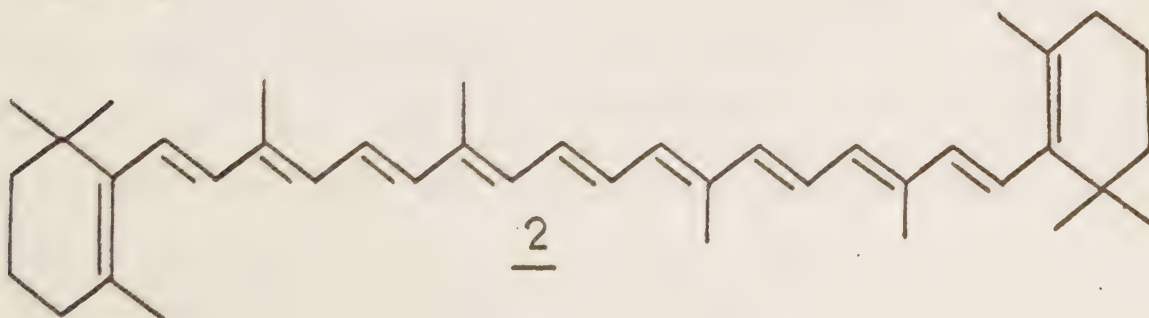
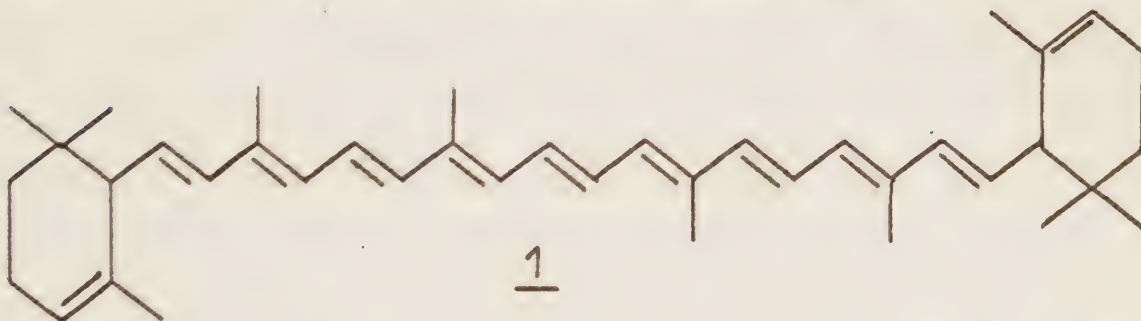


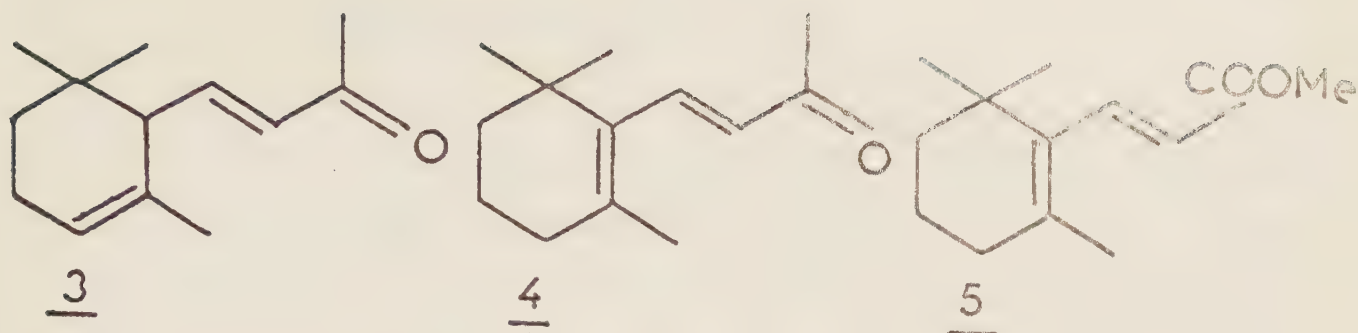
Nous avons essayé de confirmer ce mécanisme par une voie purement chimique, en étudiant quelle pouvait être l'action de l'oxygène singulet sur des analogues des caroténoïdes. Pour cela, nous avons utilisé des produits très proches des carotènes mais qui présentent beaucoup moins de possibilités d'isoméries géométriques.

La photoxydation sensibilisée de composés apparentés
aux α et β carotènes

A/ La β ionone, l' α ionone et le β cyclocitrylidène acétate
de méthyle (83)

Ces composés présentent un double intérêt : d'une part les ionones sont des produits naturels et l'étude de leur photoxydation sensibilisée est intéressante en elle même, d'autre part ce sont des analogues de l' α carotène 1 et du β carotène 2.





Nous avons irradié la β ionone 4 dans le méthanol en présence de rose bengale et en faisant arriver un courant d'oxygène sec par le fond, en verre fritté, d'un tube d'irradiation en "Pyrex", la lumière étant fournie par un tube fluorescent de 20 W. La disparition de la β ionone est suivie par mesure de l'absorption UV à 297 nm. Après 22 heures d'irradiation, la valeur de ϵ 297 nm a diminué de moitié et on interrompt l'irradiation.

Il est impossible d'isoler un peroxyde, ce qui est probablement dû à leur faible stabilité et à la durée élevée de l'irradiation; on transpose donc directement le produit brut par un réactif basique. Deux techniques de transposition ont été utilisées, la transposition sur colonne d'alumine basique et la transposition "in situ" en effectuant l'irradiation en présence de soude M/100; les deux méthodes donnent des résultats analogues, la seconde méthode plus pratique a été préférée.

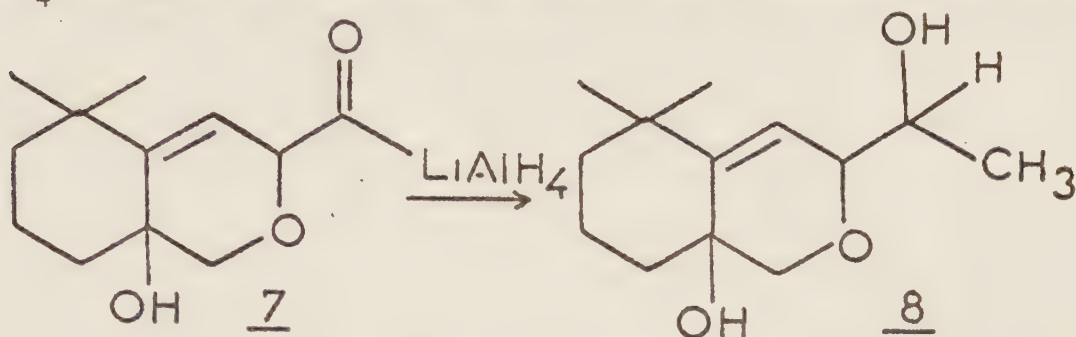
Le mélange réactionnel est chromatographié sur gel de silice après que le solvant ait été évaporé à froid. On récupère d'abord 48 % de β ionone non oxydée; après deux chromatographies successives, on isole cinq fractions A (6%), B (22%), C (5%), D (1) E (3 %).

Etude de la Fraction A.

La fraction A est un solide blanc (F=158-160°) ne présentant pas d'absorption UV. Sa formule brute est donnée par l'analyse centésimale : $C_{13}H_{20}O_3$. En chromatographie sur couche mince de silice, on observe une seule tache, $R_f = 0,75$ pour le mélange méthyléthylcétone heptane (50-50). Le spectre infrarouge présente une bande hydroxyle lié intramoléculairement à 3560 cm^{-1} et une bande carbonyle à 1705 cm^{-1} .

Le fait que nous n'ayons pu réussir à acétyler la fonction alcool semble en faveur d'un groupement hydroxyle tertiaire. L'étude par résonance magnétique nucléaire nous amène à proposer la structure 7 pour ce composé. On note en effet la présence de 3 méthyles seulement : le groupement gem-diméthyle à $8,96-9,03\tau$ et le méthyle du groupe acétyle à $7,73\tau$; le méthyle en C_5 de la β -ionone a disparu. On voit apparaître par contre des signaux correspondant à deux protons formant un système AB ($J = 2,5\text{ Hz}$) à $6,40-6,45$ et $6,58-6,63\tau$: ce signal ne peut être que celui d'un groupe méthylène portant un oxygène. L'intégration permet en outre de mettre en évidence l'existence d'un seul OH fortement lié intramoléculairement, son signal ne variant pas par dilution. Un multiplet à $5,02\tau$ (2 protons) correspond à un système AB dégénéré, les glissements chimiques des protons 7 et 8 étant pratiquement confondus : la position $5,02\tau$ est normale pour le proton oléfinique H_7 , elle est très basse pour le proton H_8 , ce qui s'explique par la proximité de la fonction cétone qui doit déblinder ce proton. Ceci

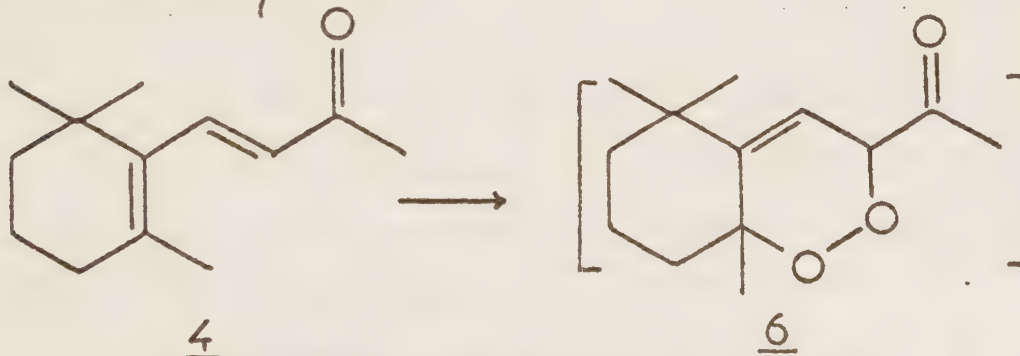
est d'ailleurs vérifié car dans le produit de réduction 8 par LiAlH_4 de 7, les signaux des protons 7 et 8 ne sont plus confondu



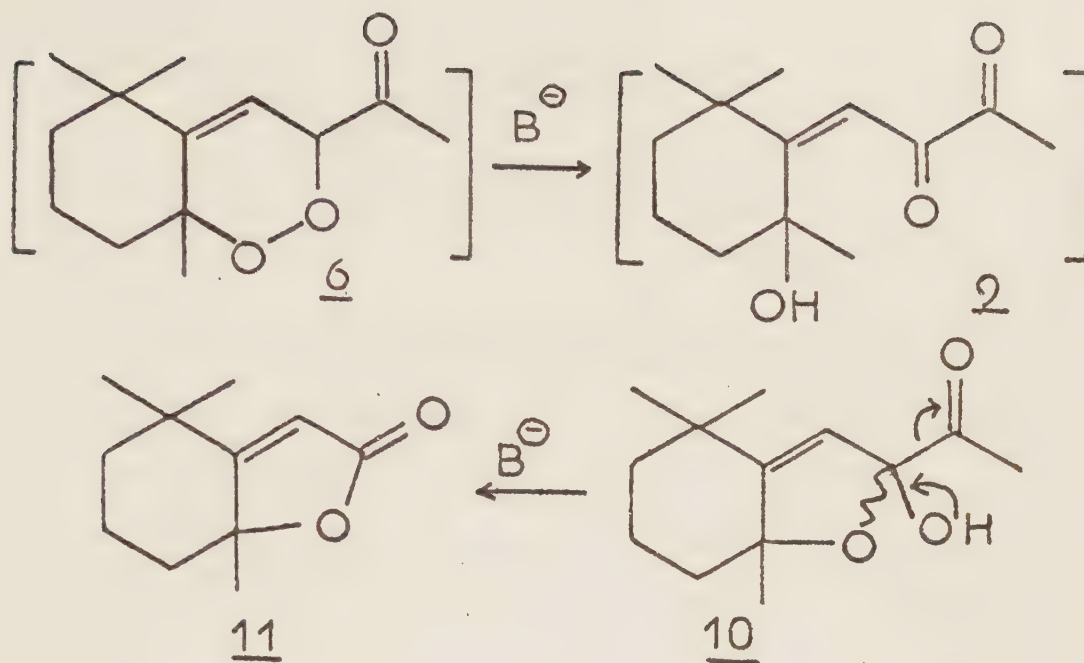
Le spectre de 7 dans le diméthylsulfoxyde hexadeutééré met en évidence la nature tertiaire de l'hydroxyle : on obtient un singulet à $5,84\tau$ pour ce proton, ce qui est tout à fait en accord avec les données de la littérature (84).

Etude de la fraction B

La nature des produits obtenus dans les fractions B et D permet d'envisager qu'il y a eu formation intermédiaire du peroxyde exocyclique 6 par action de l'oxygène singulet sur le diène 5-7 de la β ionone.



Le réarrangement basique du peroxyde 6 (85) conduit à une α dicétone hydroxylée 9 spontanément transformée en l'hémicétal 10 qui existe sous deux formes stéréoisomères correspondant à la fraction D.

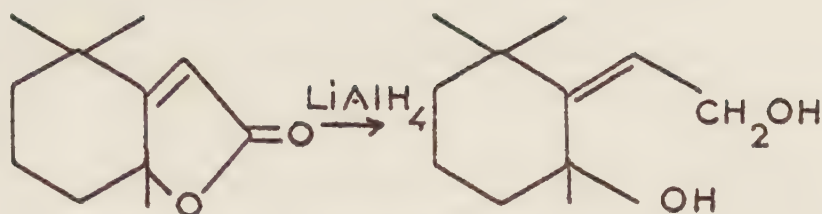


En milieu basique, l'hémicétal 10 se coupe pour conduire à une γ -lactone $\alpha\beta$ -éthylénique 11, constituant la fraction B.

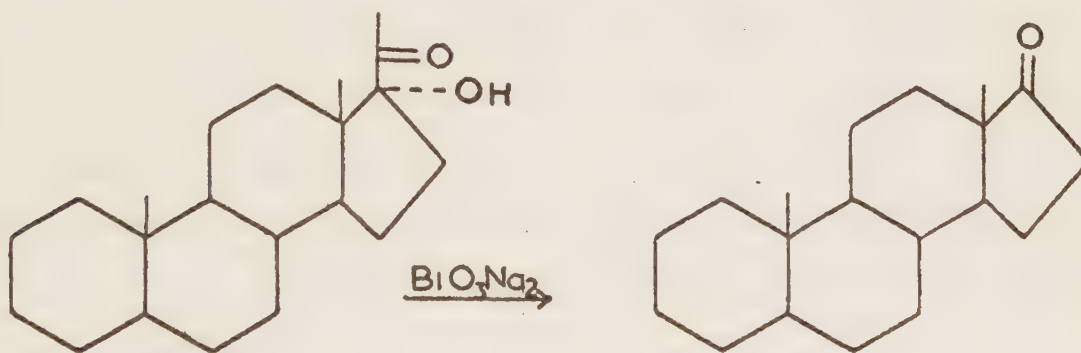
L'analyse correspond à $C_{11}H_{16}O_2$. En UV on note une absorption à 217 nm (ϵ 13000) tandis que le spectre IR est caractéristique d'une γ -lactone $\alpha\beta$ -éthylénique : $\nu_{C=O}$ 1750 cm^{-1} , $\nu_{C=C}$ 1650 cm^{-1} , ainsi qu'une multitude de bandes entre 900 et 1300 cm^{-1} .

Le spectre RMN confirme la structure 11 : perte du méthyle de la méthyl-cétone, proton oléfinique non couplé à 4,33 τ (H_7), tandis que le signal du méthyle en C_5 est à 8,43 τ et celui du gem-diméthyle en C_1 à 8,72-8,76 τ .

La réduction par $AlLiAlH_4$ de 11 conduit au diol 12 attendu, $C_{11}H_{20}O_2$, $F = 95^\circ$ (dec).



La coupure de l'hémicétal 10 en γ -lactone est à rapprocher de la dégradation de la chaîne latérale des stéroïdes hydroxylés en 17 (86)(87). Dans le cas décrit ici, la dégradation se fait très facilement à condition toutefois que la chaîne latérale possède en α une fonction carbonylée ; en effet, la dégradation de l'hémicétal provenant de l'ester β -cyclocitrylidène acétique est très facile alors que la γ -lactone ne se forme pas au cours de la peroxydation en milieu basique du β ionol.



Etude de la fraction C.

Bien qu'en chromatographie sur couche mince de silice on n'observe qu'une seule tache, cette fraction n'est pas un produit

unique comme le montre le spectre RMN. La séparation des deux isomères n'a pas été possible en raison de leurs polarités très voisines.

L'analyse correspond à $C_{13}H_{20}O_2$. En UV on observe un maximum à 231 nm (ϵ 12000). En IR la présence d'un groupement méthène est visible à 3 080 et 890 cm^{-1} ; par ailleurs on conserve la cétone conjuguée et on voit apparaître une fonction hydroxyle. En résonance magnétique nucléaire, on conserve le système AB trans des protons 7 et 8 pour les deux isomères comme dans la β ionone. Il est évident dans ces conditions que la fraction C ne provient pas du peroxyde 6, mais plutôt d'une hydroperoxydation de la β ionone, la coupure des hydroperoxydes en alcools correspondants se faisant très facilement en milieu basique (88).

La fraction C doit être le mélange des alcools 14 et 16 provenant respectivement des hydroperoxydes 13 et 15. La position du groupement hydroxyle en C_6 découle de l'observation du spectre RMN : la présence d'une substitution en C_6 interdit le couplage vicinal ou à longue distance du proton H_7 avec les protons du cycle ; dans ces conditions, le signal de H_7 consiste en deux raies très fines ; c'est ce qu'on observe ici pour les composés 14 et 16.

Pour le composé 14, la position de la double liaison méthénique est facilement caractérisée en IR et en RMN : absence de signal du méthyle en C_5 , signal à 5,06 τ pour $-CH_2$. Pour le composé 16, le méthyle en C_5 sur double liaison (8,40-8,42 τ) et le proton en C_4 (4,40 τ) permettent également de localiser la double liaison. La courbe d'intégration RMN

permet d'évaluer à 80 et 20 % les proportions de 14 et 16 respectivement dans le mélange.

Etude de la fraction D.

La fraction D est en fait le mélange des deux stéréoisomères de l'hémicétal 10 ; par action d'une base sur cette fraction, on obtient la dégradation en γ -lactone $\alpha\beta$ -éthylénique 11. L'analyse donne la formule brute $C_{13}H_{20}O_3$. Il n'y a pas d'absorption UV. En IR on reconnaît un alcool lié intramoléculairement à 3440 cm^{-1} et un carbonyle à 1730 cm^{-1} . En RMN tous les signaux à l'exception de ceux du groupement gem-diméthyle sont dédoublés dans les mêmes proportions, en accord avec la structure 10 et l'existence de deux stéréoisomères : notons en particulier le singulet du proton 7 à 4,69 ou 4,64 τ .

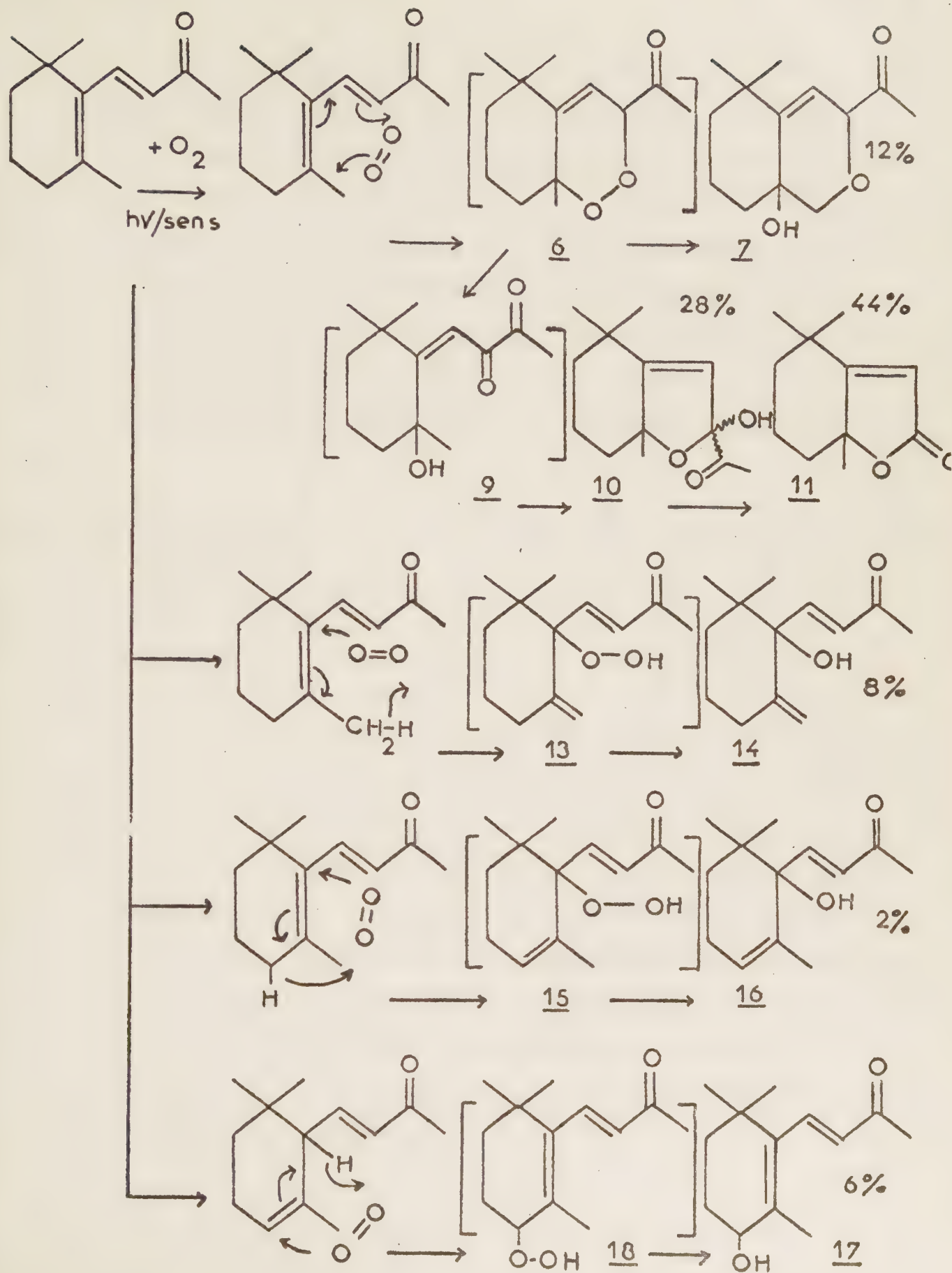
Etude de la fraction E.

L'analyse correspond à $C_{13}H_{20}O_2$.

Le spectre RMN de ce produit nous a permis de l'identifier immédiatement au composé 17 synthétisé auparavant au laboratoire (89).

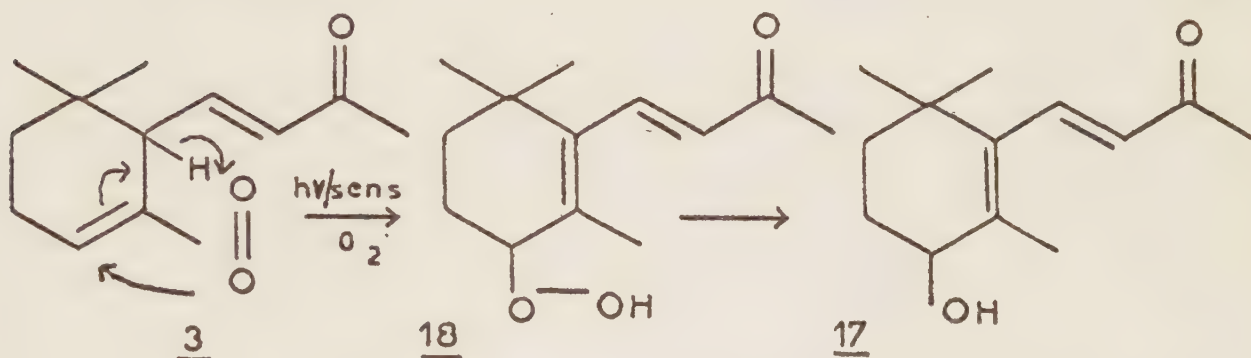
Le proton 4 donne un triplet caractéristique à 6,01 τ alors que dans le système AB des protons 7 et 8 les raies de H_7 sont élargies par couplage homoallylique.

En UV on a l'absorption à 221 et 283 nm de la diénone et en IR les bandes OH (3620 cm^{-1}) et C=O (1675 cm^{-1}).

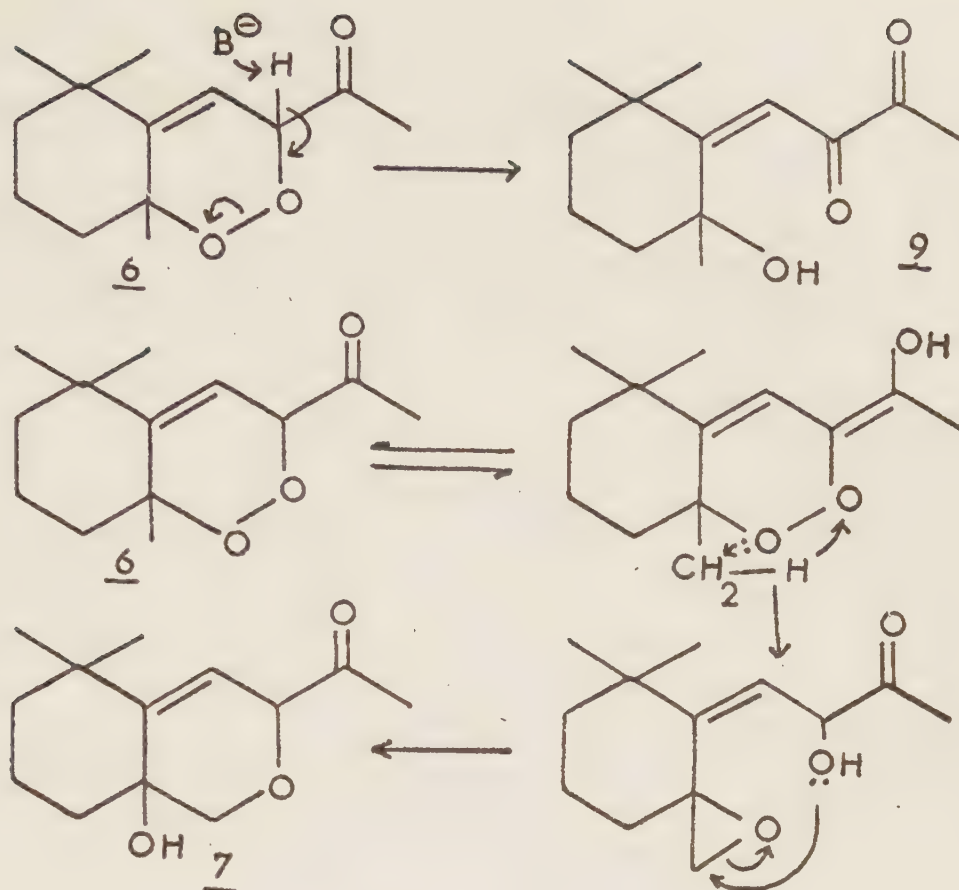


La 4-hydroxy β ionone 17 provient de l'hydroperoxyde intermédiaire 18. Bien que la formation d'un hydroperoxyde en α d'une double liaison ait été déjà signalée (90)(91), (le diméthyl-1,2 cyclohexène-1 conduit à côté de l'hydroperoxydiméthyl-1,2 cyclohexène-2 attendu, à son isomère hydroperoxy-1 diméthyl-2,3 cyclohexène-2) d'autres explications semblent possibles : formation d' α ionone par énoilisation de la β ionone hydroperoxydation de l' α ionone engendrée.

La photoxydation sensibilisée de l' α ionone conduit bien à 17.

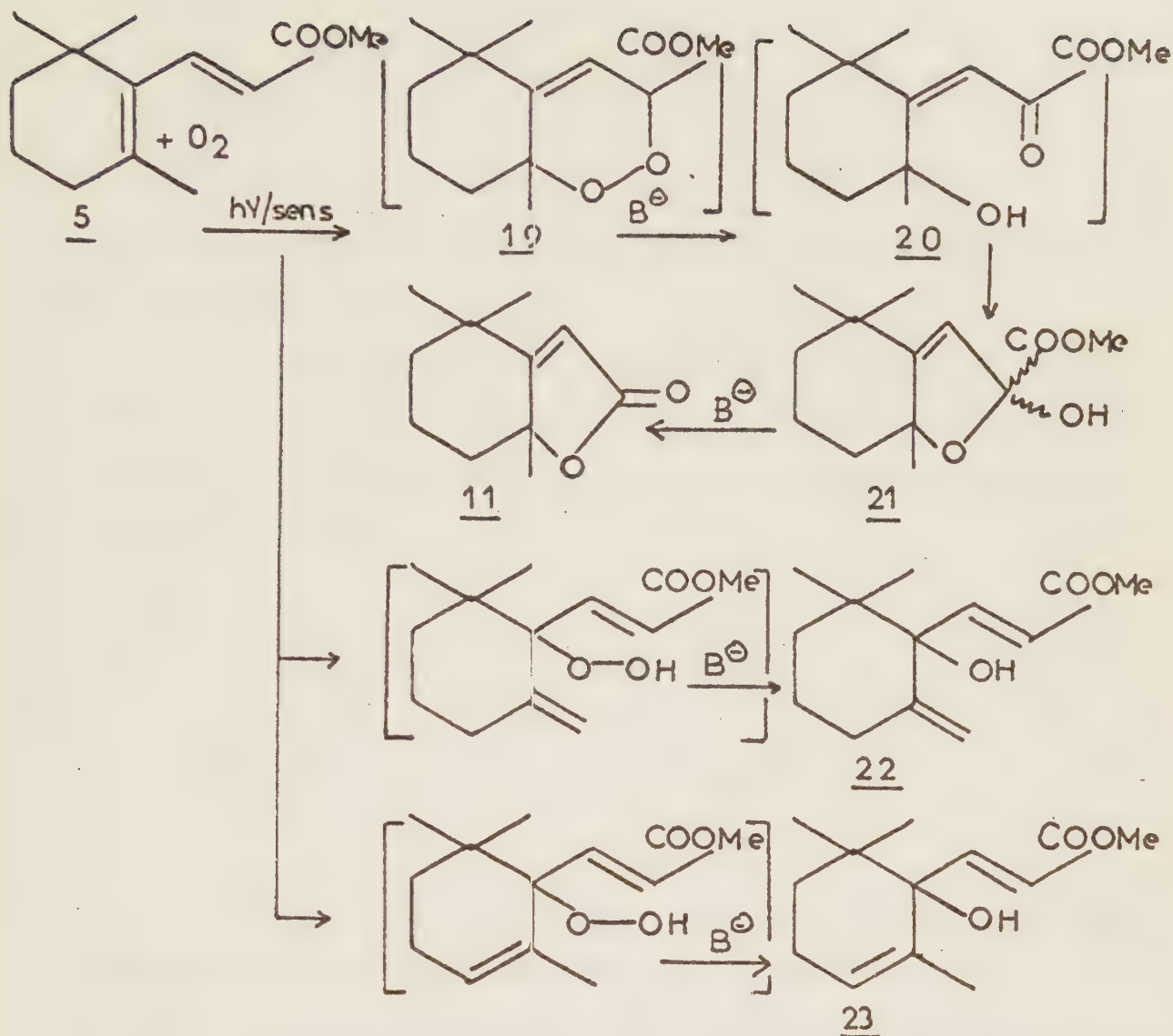


En comparant les pourcentages obtenus, on peut remarquer que la réaction principale est la formation du peroxyde 6 (84 % des produits formés). La transposition normale de 6 en milieu basique conduit aux dérivés 10 et 11, suivant un processus classique. Pour expliquer la formation de 7 à partir de 6, on peut envisager un certain pourcentage de forme énolique pour la cétone 6, l'énol étant plus conjugué. Dans ces conditions la formation d'un époxyde intermédiaire est possible : le réarrangement en milieu basique de cet époxyde hydroxylé conduisant à l'alcool dihydropyrannique 7.



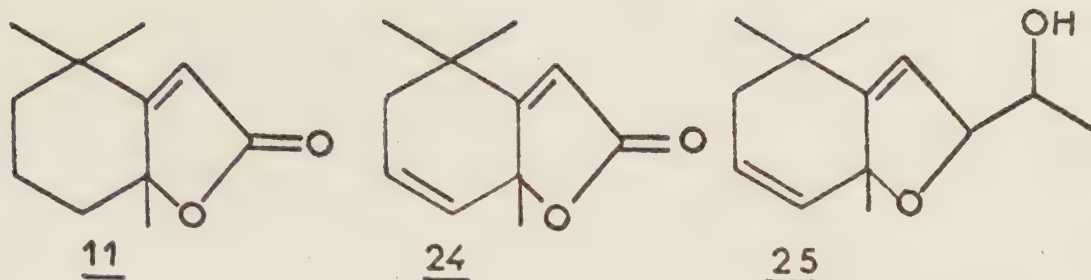
La photoxydation de l'ester β cyclocitrylidène acétique 5 conduit à un résultat comparable à celui obtenu avec la β ionone :

On obtient le mélange d'hémicétals 21, la γ -lactone 11 identique à celle provenant de la β ionone et un faible pourcentage des alcools 22 et 23 provenant des hydroperoxydes correspondants ; l'ester β cyclocitrylidène acétique hydroxylé en 4 n'a pu être mis en évidence alors que c'est un produit important de la photoxydation en phase aqueuse.



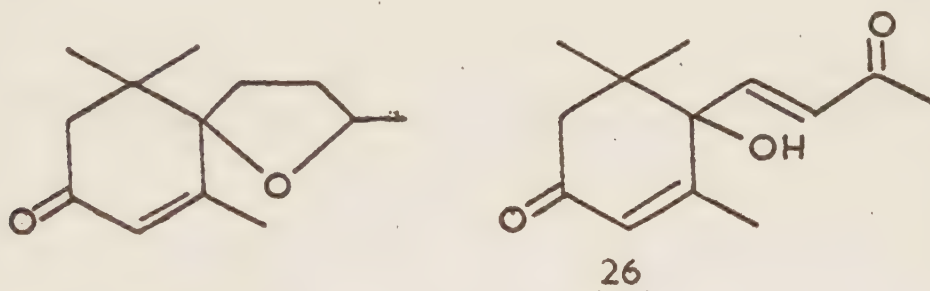
Certains des composés obtenus par photoxydation sensibilisée de la β ionone ou du β cyclocitrylidène acétate de méthyle existent à l'état naturel ou sont très proches de composés naturels.

En particulier la lactone 11 a été isolée ultérieurement par SAKAN dans l'huile essentielle de "Actinidi polygama" (92)

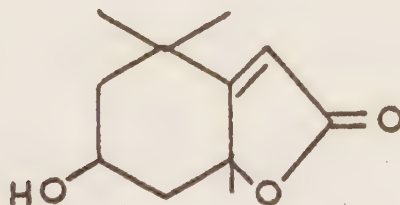


où elle accompagne des produits très voisins: l'actinidiolide 24 et l'actinidol 25.

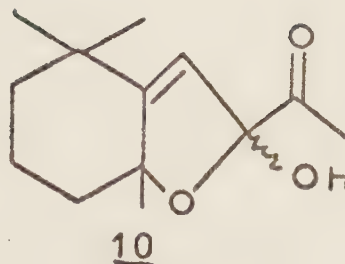
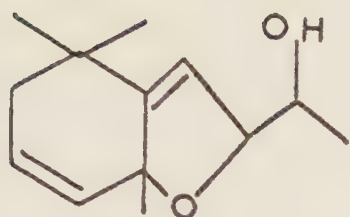
Elle a été également isolée dans l'arome de thé noir (93) en présence d' α ionone et d'un spirofuranne très voisin du produit de réarrangement basique du peroxyde de déhydro β ionone 26 (94)(95).



La lactone 11 est également très proche du loliodide, ou digiprolactone isolé par HODGES et PERTE chez "Lolium pellenne" (96) et par WADA et SATOH dans "Digitalis purpurea" (97).

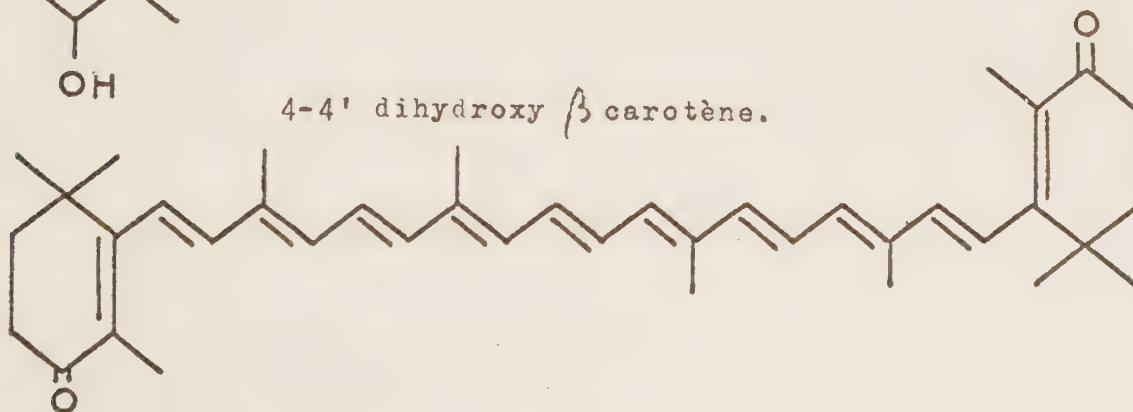
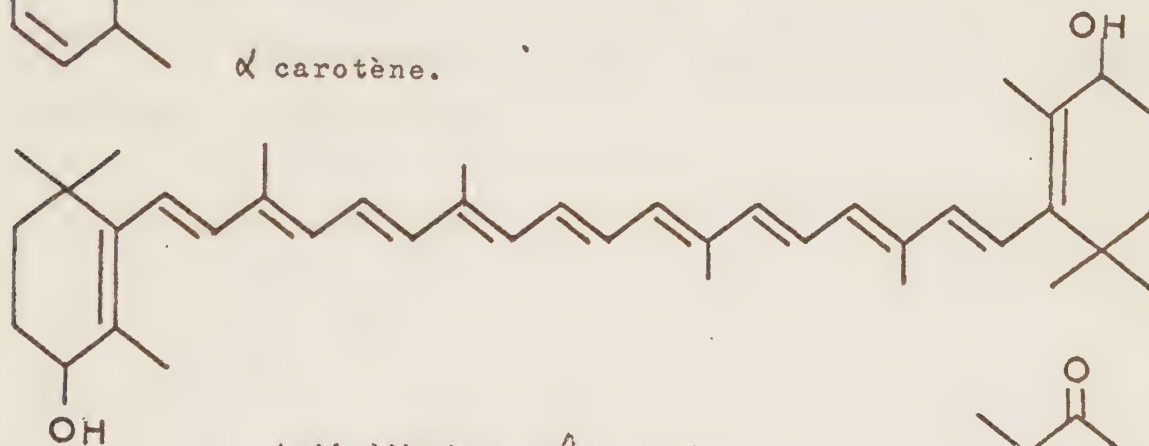
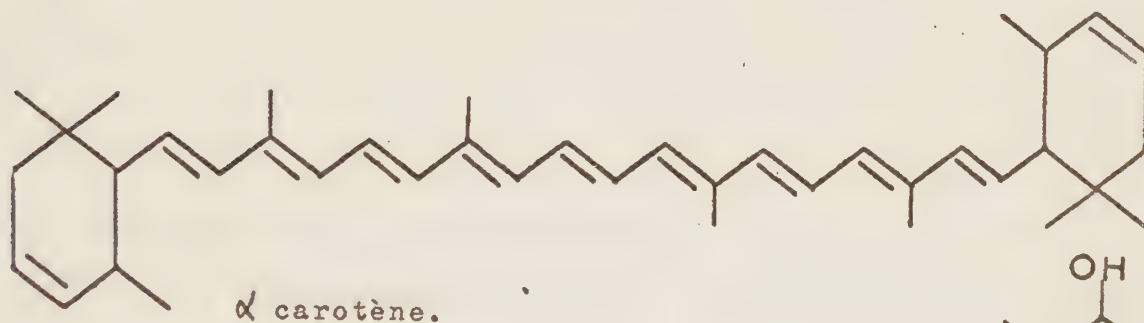


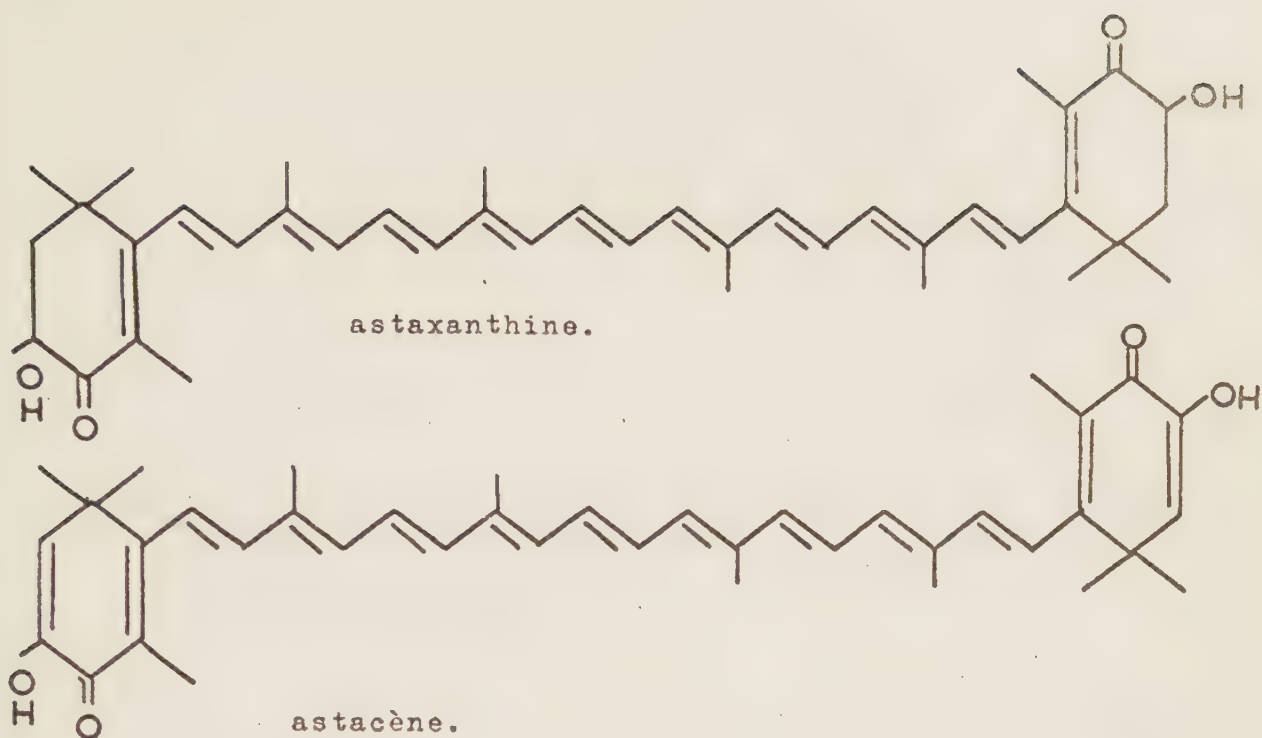
On peut remarquer la parenté de structure existant entre l'actinidol et l'hémicétal 10 qui donnent respectivement soit



l'actinidiolide soit le dihydroactinidiolide.

La réaction de photoxydation sensibilisée de l' α ionone permet d'envisager que les α carotènes puissent sous l'action de l'oxygène singulet conduire par un mécanisme analogue aux 4 hydroxy β caroténoïdes et à leurs dérivés.



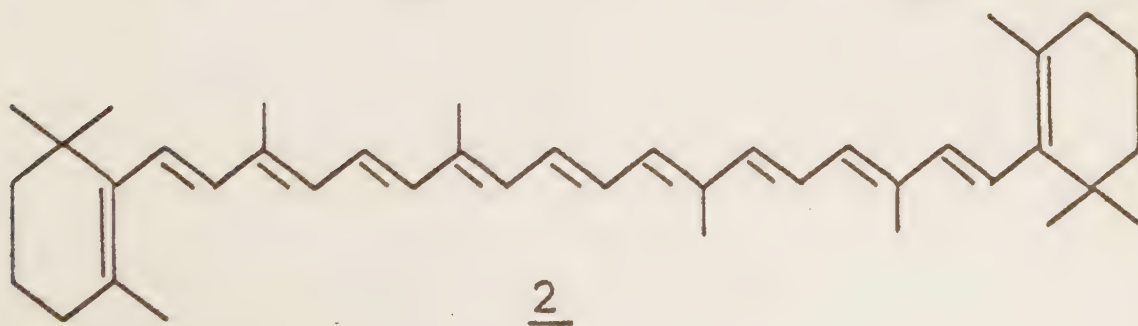
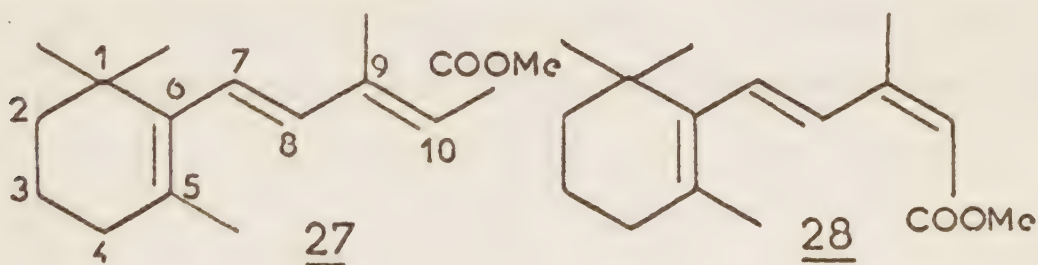


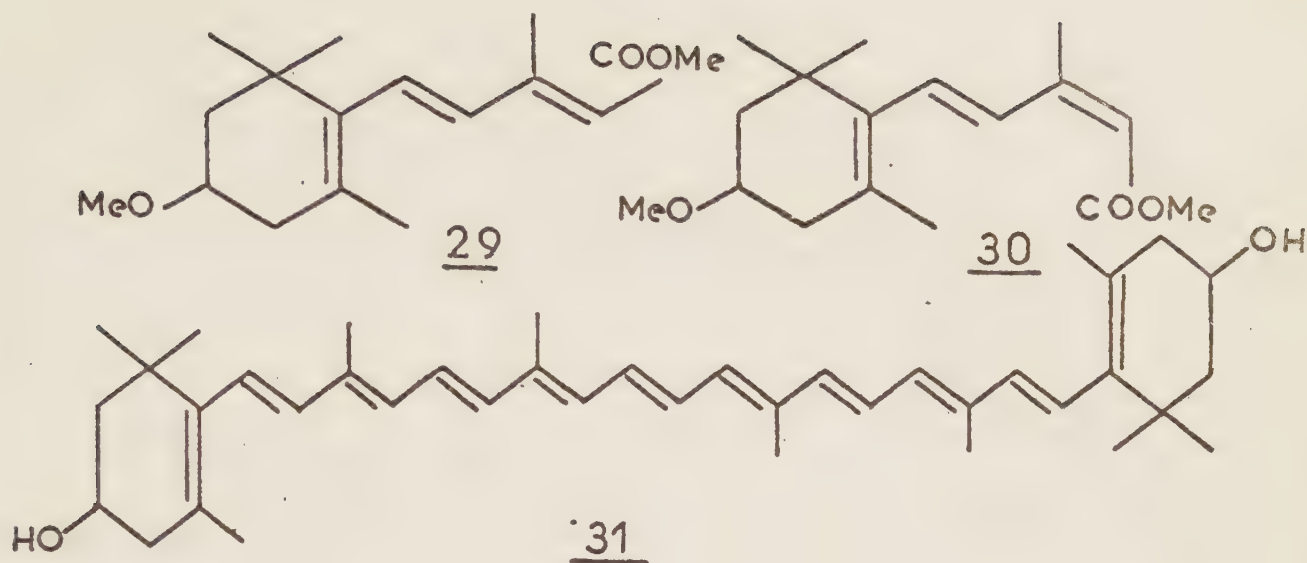
La canthaxanthine, l'astaxanthine et l'astacène peuvent d'ailleurs être obtenues "in vitro" à partir du 4-4' dihydroxy β carotène. (98)(99)(100).

B/ Les β ionylidène acétates de méthyle et les 3 méthoxy β ionylidène acétates de méthyle (101)(102)

Nous étudions ici l'action de l'oxygène singulet sur des composés qui se rapprochent davantage que les ionones des carotènes :

- les β ionylidène acétates de méthyle 27 et 28 analogues du β carotène 2.
- les 3 méthoxy β ionylidène acétates de méthyle 29 et 30 analogues de la zéaxanthine 31.

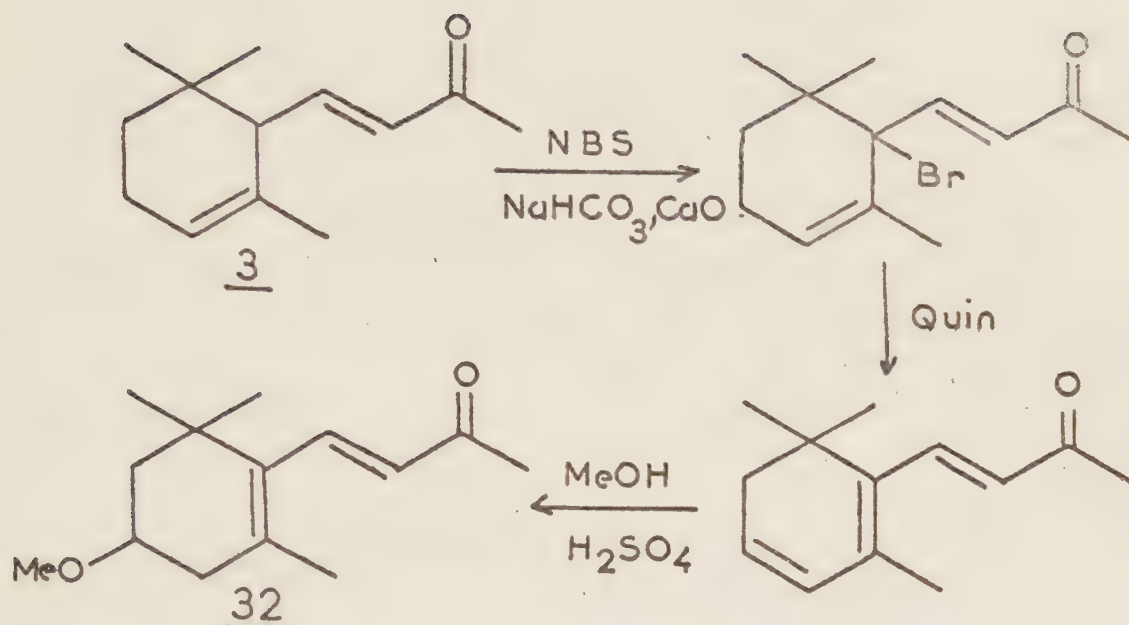




METHODES DE SYNTHESE.

Nous avons préparé les β ionylidène acétates de méthyle en utilisant la technique décrite par HUISMAN et al (103)(104).

Pour synthétiser les 3 méthoxy β ionylidène acétates de méthyle, nous avons commencé par bromer l' α ionone 2 par le N-bromo-succinimide (105), la déhydrobromation du dérivé obtenu donne la déhydro β ionone qui est méthoxylée en 3 en utilisant la technique de SURMATIS et THOMMEN (106), la synthèse est ensuite poursuivie comme celle des β ionylidène acétates de méthyle.



TECHNIQUE DE PHOTOXYDATION.

La photoxydation sensibilisée des β ionylidène acétates de méthyle a été effectuée à 0° , le solvant étant le méthanol, le sensibilisateur le rose bengale, la source lumineuse une lampe à vapeur de sodium (OSRAM S .I.O. 60'W); la durée de la photoxydation est assez élevée (pour 0,01 mole 85 % du produit est photoxydé en trois heures).

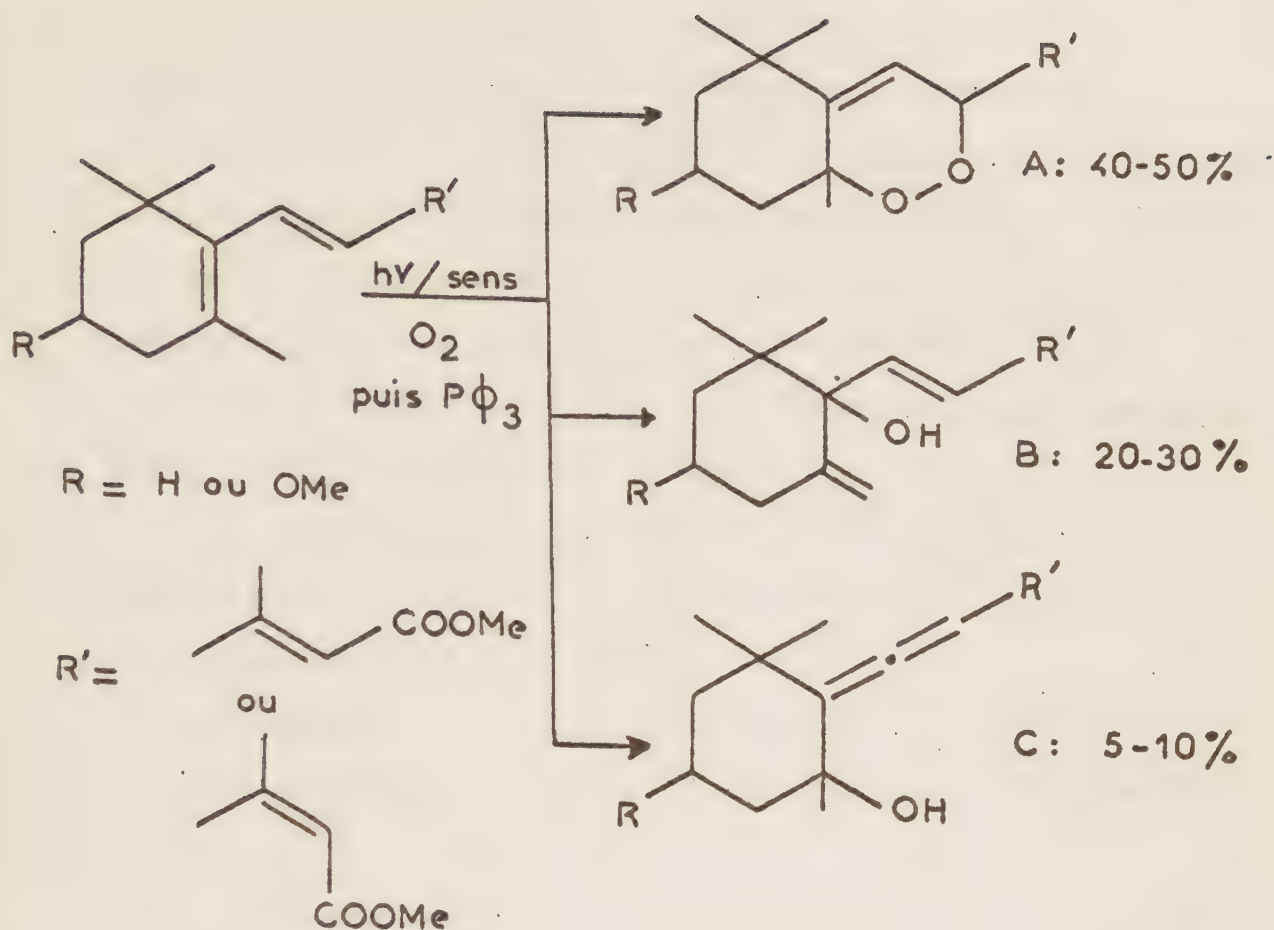
En règle générale le mélange réactionnel est immédiatement traité par la triphénylphosphine qui transforme un hydro peroxyde en l'alcool correspondant (107).

Les produits obtenus sont ensuite chromatographiés plusieurs fois sur colonne de silice : on obtient trois types de produits.

A : PEROXYDES

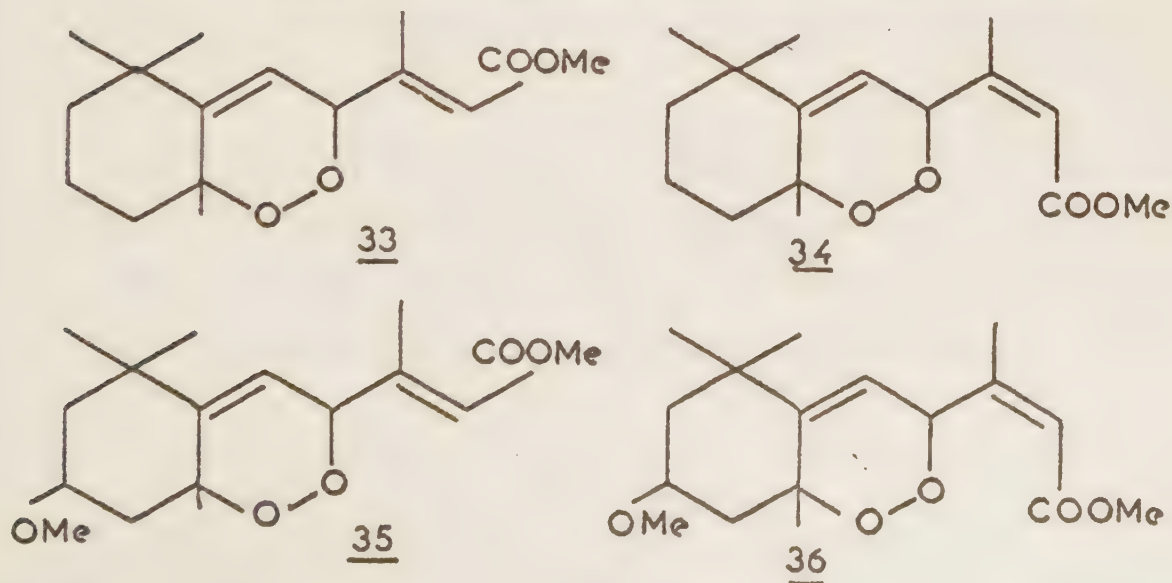
B : ALCOOLS METHENIQUES

C : ALCOOLS ALLENIQUES.



A - PEROXYDES.

Nous avons isolé 4 peroxydes exocycliques :

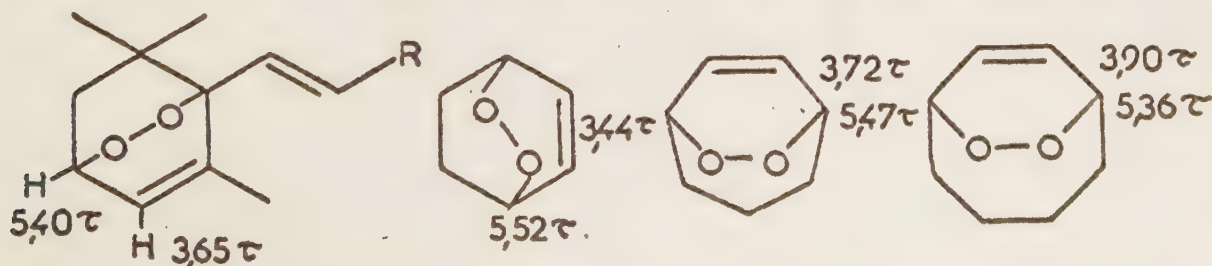


La structure de ces peroxydes est en accord avec les données spectroscopiques. En infra-rouge, on trouve des bandes à 1040 et 1080 cm^{-1} correspondant aux liaisons C-O. Les bandes correspondant au carbonyle de l'ester se trouvent à 1720 cm^{-1} , celles de la conjugaison du carbonyle à 1650 cm^{-1} pour les dérivés 9 trans et 1630 cm^{-1} pour les dérivés 9 cis.

L'absorption ultra-violette du carboxyle conjugué a son maximum vers 215 nm, 220 nm.

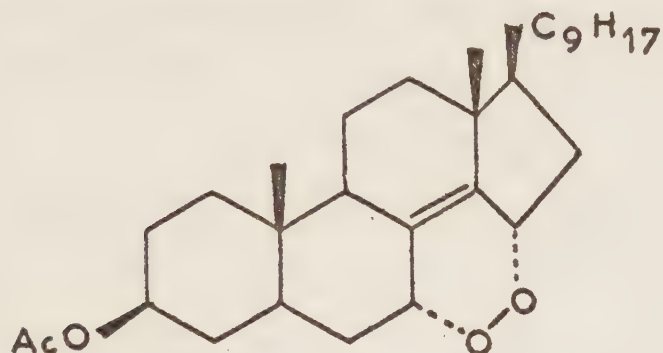
Les spectres de résonance magnétique nucléaire montrent bien l'unicité des peroxydes obtenus. Les remarques ci-dessous peuvent être faites :

- la conservation de la stéréochimie en 9, un produit 9 trans donnant un peroxyde 9 trans, un produit 9 cis donnant un peroxyde 9 cis.
- le doublet correspondant au proton 8, quand il n'est pas déblindé par le carboxylate de méthyle, résonne à environ 5,30 τ , valeur compatible avec celle obtenue pour d'autres peroxydes tels le peroxyde de déhydro β ionylidène acétate de méthyle ou les peroxydes de norascaridole, de cycloheptadiène ou de cyclooctadiène (108).
- la valeur correspondant au proton 7 (4,40 τ en moyenne) diffère de celle (3,60 τ en moyenne) observée pour des composés comparables ; la différence d'interaction entre le pont peroxy et la double liaison 4-5 peut rendre compte des valeurs obtenues.

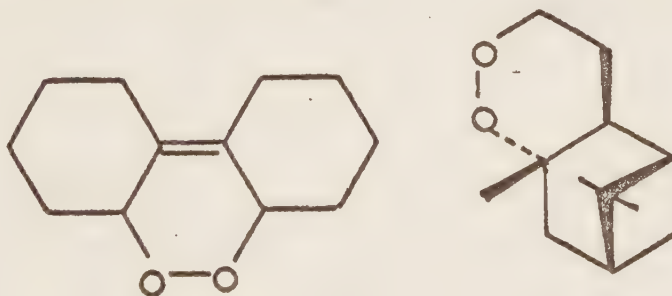


	H 8 d	H 10 q	CH 9 d	H 7 d	J 7-8
<u>27</u>	3,81τ 4,10τ	4,26τ	7,66τ 7,68τ		
<u>28</u>	2,17τ 2,47τ	4,34τ	7,94τ 7,96τ		
<u>34</u>	5,36τ 5,43τ	4,14τ	7,76τ 7,79τ	4,33τ 4,40τ	4,2 Hz
<u>35</u>	3,75τ 3,82τ	4,32τ	7,93τ 7,96τ	4,42τ 4,49τ	4,2 Hz
<u>29</u>	3,79τ 4,06τ	4,23τ	7,63τ 7,66τ		
<u>30</u>	2,08τ 2,46τ	4,33τ	7,93τ 7,96τ		
<u>35</u>	5,30τ 5,37τ	4,11τ	7,75τ 7,78τ	4,34τ 4,41τ	4,2 Hz
<u>36</u>	3,74τ 3,81τ	4,32τ	7,95τ 7,97τ	4,39τ 4,46τ	4,2 Hz
<u>60</u>	3,68τ 3,94τ	4,17τ	7,53τ 7,56τ		
<u>61</u>	2,02τ 2,29τ	4,36τ	7,93τ 7,96τ		
<u>70</u>	5,27τ 5,32τ	4,12τ	7,77τ 7,79τ	4,41τ 4,47τ	3 Hz
<u>71</u>	3,68τ 3,74τ	4,35τ	8,02τ 8,05τ	4,46τ 4,53τ	3 Hz

Dans ce premier cas, l'oxygène singulet, formé par transfert de l'excitation du sensibilisateur à l'oxygène triplet, se comporte comme un diénophile vis à vis du diène exocyclique 5 - 7. La photoxydation de tels diènes a été fort peu étudiée. BARTON (109) a photoxydé l'acétate d'ergosta - 7, 14, 22 trien 3β ol et a montré que l'on obtenait le peroxyde (non isolé).

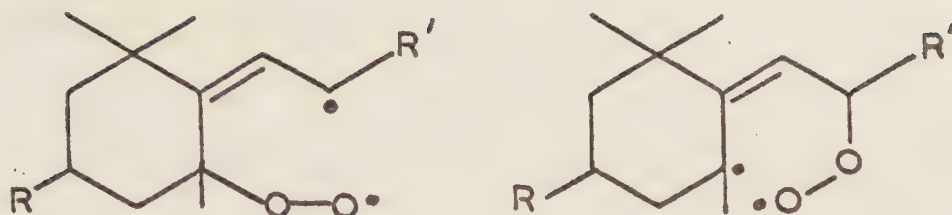


SCHULTE.-ELTE et HELMS ont respectivement obtenu les peroxydes de 1-1'dicyclohexényle et de (+) nopadiène (35)(110).

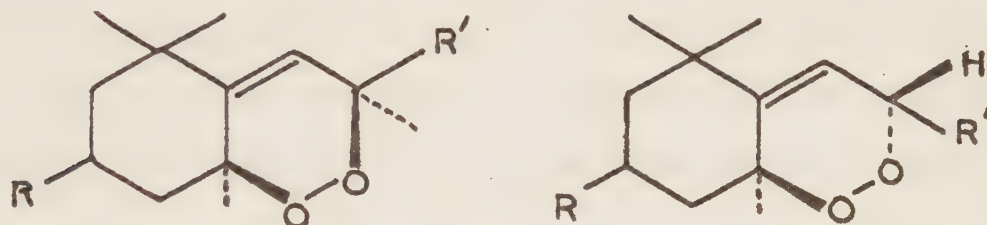


Comme l'a montré GOLLNICK (50) pour le peroxyde de dicyclohexényle, on peut envisager deux mécanismes pour la formation de tels peroxydes:

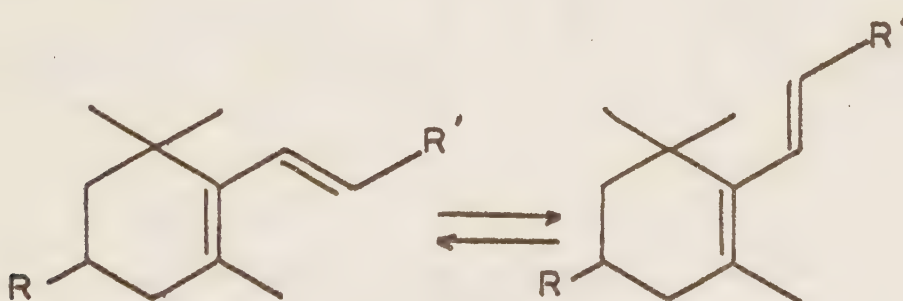
- un mécanisme concerté d'attaque du diène par l'oxygène singulet
- une réaction faisant intervenir intermédiairement l'un des deux biradicaux suivants.



Dans le cas d'un mécanisme concerté, on aurait nécessairement le peroxyde cis et lui seul, alors que dans le second cas on aurait un mélange des deux peroxydes. Les produits obtenus étant uniques, on peut en déduire que le premier mécanisme est le bon et que les peroxydes sont cis.

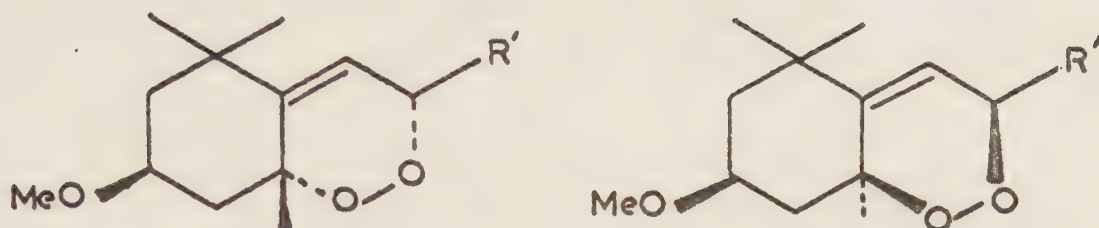


La formation de ces peroxydes justifie la participation d'une conformation s-cis pour le diène envisagé contrairement à l'opinion communément admise (111) (112)(113).



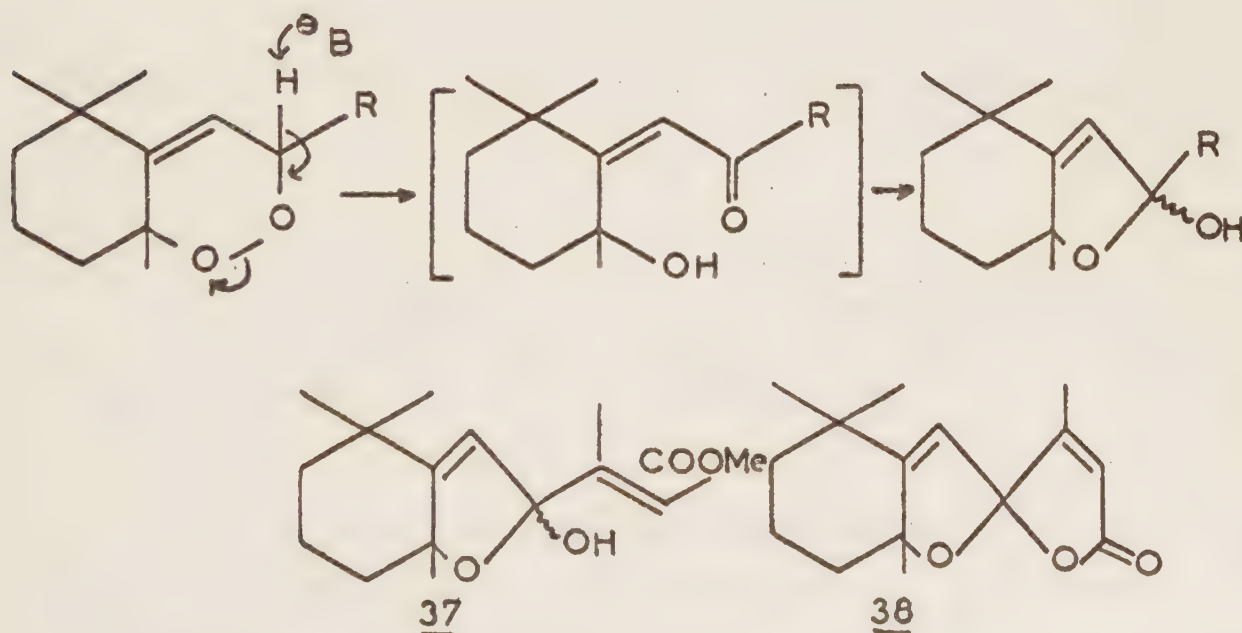
Le fait que les peroxydes soient uniques est particulièrement remarquable dans le cas des peroxydes 11 et 12. En effet, ces produits possèdent un carbone asymétrique supplémentaire en 3 qui rend possible l'existence de deux diastéréoisomères.

mère "trans" ou "cis".



On obtient également un seul diastéréoisomère des alcools méthéniques et des alcools alléniques.

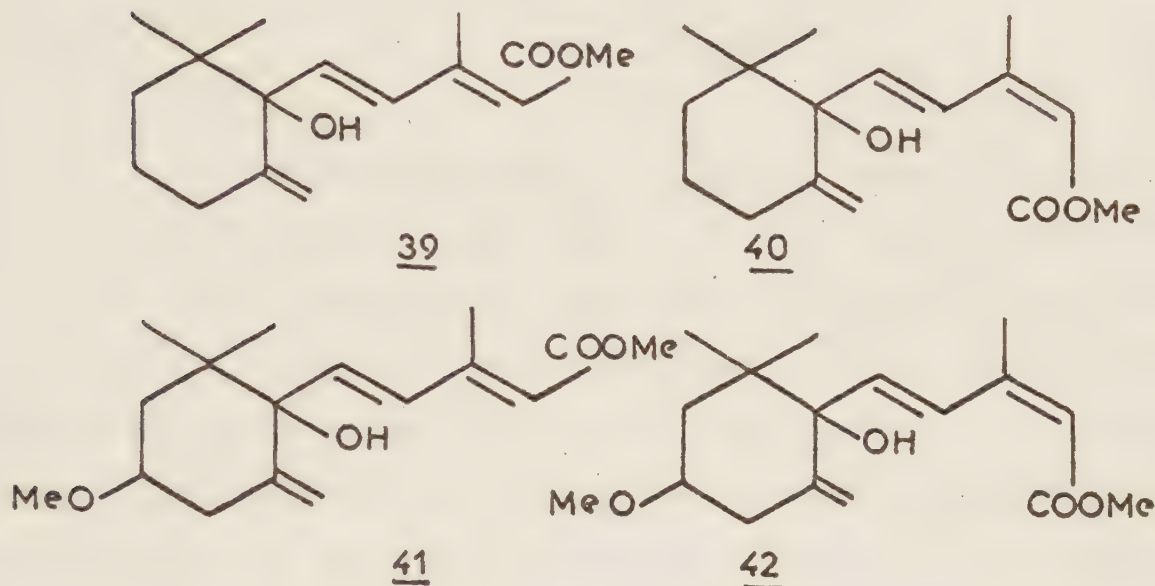
Les peroxydes exocycliques sont susceptibles de se transposer en milieu basique, cette transposition réalisée sur colonne d'alumine est du type KORNBLUM, DE LA MARE (85). On obtient une cétone alcool qui s'hémicétalise immédiatement ; dans le cas du dérivé 9 cis, l'hémicétal obtenu donne la lactone 38.



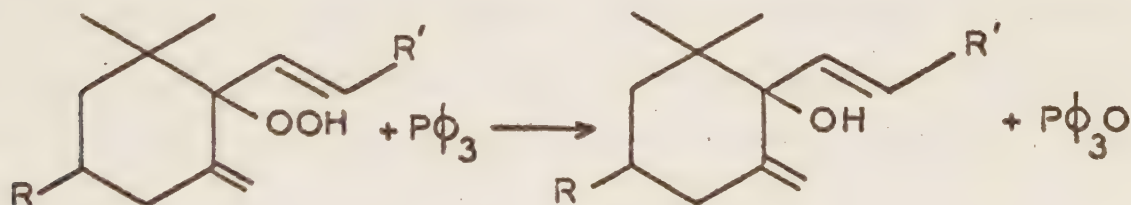
La rupture du pont peroxyde et la formation de l'hémicétal ou de la lactone conduisent à deux diastéréoisomères que l'on peut distinguer en RMN.

B - ALCOOLS METHENIQUES.

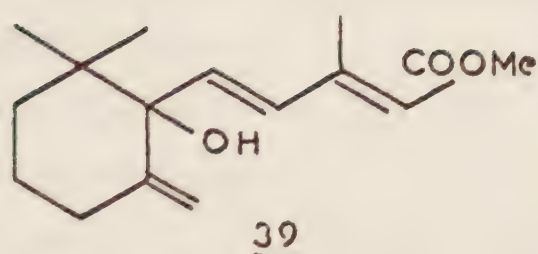
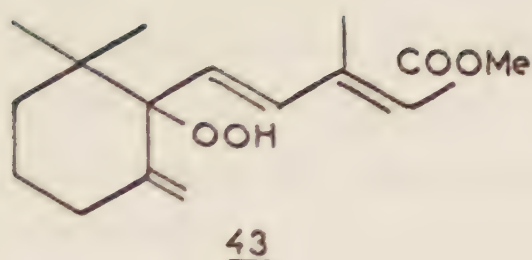
Nous avons isolé quatre alcools méthéniques.



Ils sont obtenus à partir des hydroperoxydes correspondants, par réduction à froid au moyen de triphénylphosphine (107).



Par chromatographie à froid du mélange réactionnel brut, il est possible d'isoler l'hydroperoxyde 43 qu'il est particulièrement intéressant de comparer à l'alcool correspondant 39.



En infra-rouge, alors que l'alcool donne une bande fine à 3585 cm^{-1} , l'hydroperoxyde donne une bande large à 3420 cm^{-1} .

Les absorptions ultraviolettes sont très semblables.

Les spectres de résonance magnétique nucléaires diffèrent considérablement en raison de la nature particulière de la liaison -O-O-. C'est d'abord le proton lié à l'oxygène qui est concerné : dans l'alcool il résonne à $8,22\tau$ (CDCl_3 : 100 mg dans $0,4\text{ cm}^3$) et monte vers les champs plus forts par dilution, pour l'hydroperoxyde, il résonne à un champ considérablement plus faible $1,93\tau$ (CDCl_3 : 120 mg dans $0,5\text{ cm}^3$) et se déplace également vers les champs plus élevés par dilution. Le système des protons 7-8 est perturbé : quasi A_2 dans le cas de l'alcool, il est nettement AB dans le cas de l'hydroperoxyde. De même, les deux protons du méthène et les deux méthyles en 1 qui sont équivalents dans le cas de l'alcool sont nettement dédoublés dans le cas de l'hydroperoxyde.

	<u>39</u>				<u>43</u>			
$(\text{CH}_3)_2$ en C_1	9,08 τ			9,10 τ	9,08 τ			9,16 τ
H_2 en C_5				5,11 τ	4,82 τ			5,05 τ
$H_7 - H_8$	3,21 τ	3,47 τ	3,49 τ	3,75 τ	3,25 τ	3,53 τ	3,62 τ	3,90 τ
J_{7-8}			15,6 Hz				16,8 Hz	

La structure des alcools méthéniques 39, 40, 41, 42 est confirmée par les données spectroscopiques.

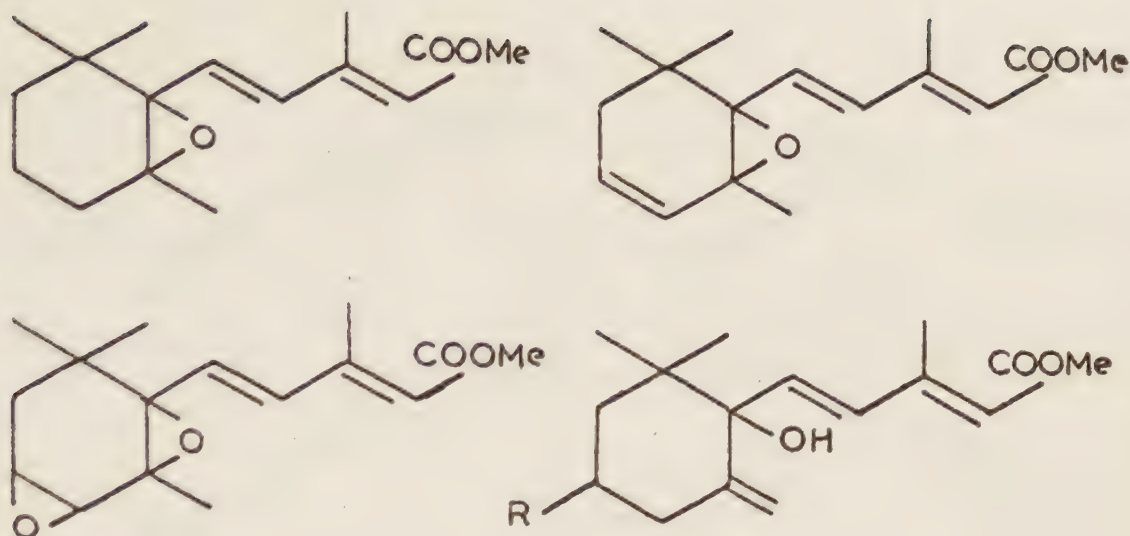
- INFRA-ROUGE : présence d'un alcool tertiaire non lié, d'un ester conjugué, d'un méthène et d'un CH=CH trans.

- ULTRAVIOLET : absorption correspondant à un ester $\alpha\beta$, $\gamma\delta$ éthylénique (265 nm).

- R.M.N.

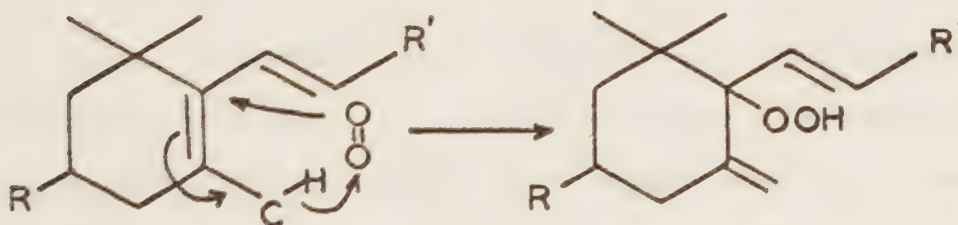
	<u>39</u>	<u>41</u>	<u>40</u>	<u>42</u>
(CH ₃) ₂ en C ₁	9,08τ 9,10τ	9,07τ 9,10τ	9,08τ	9,07τ
CH ₃ en C ₉	7,67τ 7,70τ	7,66τ 7,69τ	7,95τ 7,98τ	7,93τ 7,96τ
H ₂ en C ₅	5,11τ	5,02τ 5,17τ	5,07τ	5,02τ 5,18τ
H ₇	3,21τ 3,47τ	3,52τ	3,31τ 3,57τ	3,44τ 3,71τ
H ₈	3,49τ 3,75τ	—	2,03τ 2,29τ	1,99τ 2,28τ
J 7 - 8	15,6 Hz		15,6 Hz	16,2 Hz
H 10	4,18τ	4,18τ	4,32τ	4,30τ

L'influence d'un substituant en 3 rend les deux protons du méthène 5 non équivalents ; dans le cas des dérivés tout trans le système AB des protons 7 et 8 dégénère en A₂, l'influence sur le proton 8 d'un OH en 6 étant sensiblement la même que celle d'un époxyde en 5 - 6. Les produits suivants donnant tous un système A₂ pour les protons 7 et 8.



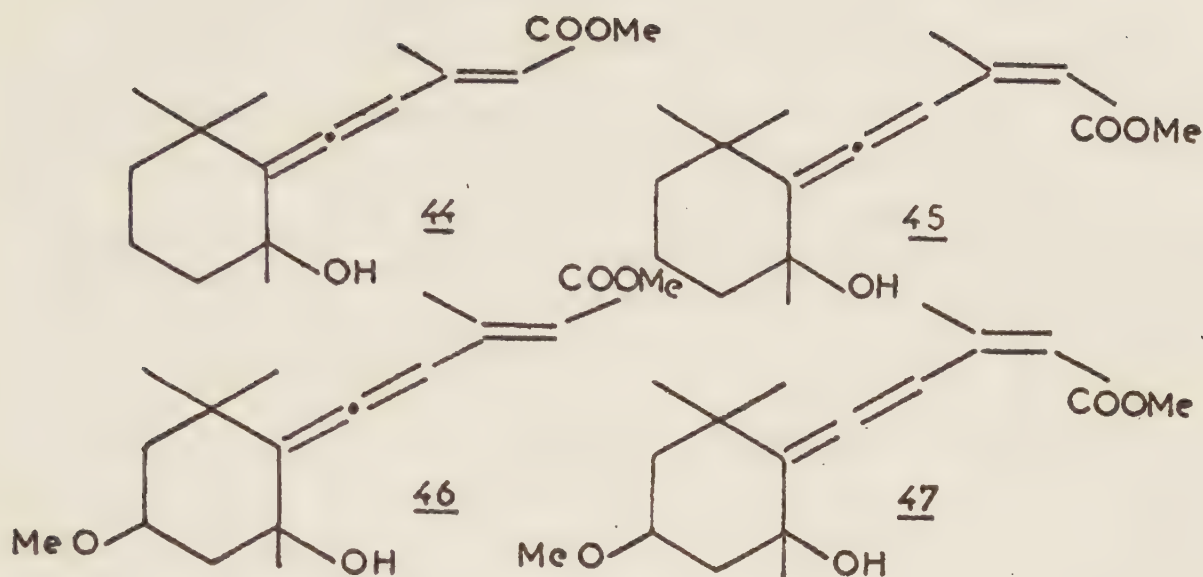
Le mécanisme conduisant à ces alcools méthéniques a déjà été décrit dans le cas de la photoxydation sensibilisée de la β ionone et du β cyclocitrylidène acétate de méthyle.

Dans la forme s-trans, la conjugaison totale ne semble pas favoriser l'addition de O_2 ; la réaction doit se faire plus facilement sur des produits qui ne sont pas totalement conjugués, par exemple en raison d'une légère torsion de la chaîne, qui isole la double liaison 5-6 et facilite l'accès du réactif électrophile.



C - ALCOOLS ALLENIQUES.

Nous avons isolé quatre alcools alléniques.



La structure de ces alcools alléniques est confirmée par les données spectroscopiques.

- en I.R. : on observe une bande alcool à 3590 cm^{-1} , une bande fine et intense à 1930 cm^{-1} correspondant à l'allène; le carbonyle et sa conjugaison donnent des bandes à $1715 - 1720\text{ cm}^{-1}$ et $1615 - 1620\text{ cm}^{-1}$.

- en U.V. : l'absorption correspond à un carboxylate de méthyle doublement conjugué, les quatre produits absorbent à $268-270\text{ nm}$, la deuxième double liaison de l'allène ne jouant aucun rôle dans la conjugaison.

- en N.M.R. : on remarque principalement :

- la forte non équivalence des deux méthyles en 1 causée par la

présence de double liaison 6-7 et de l'alcool 5.

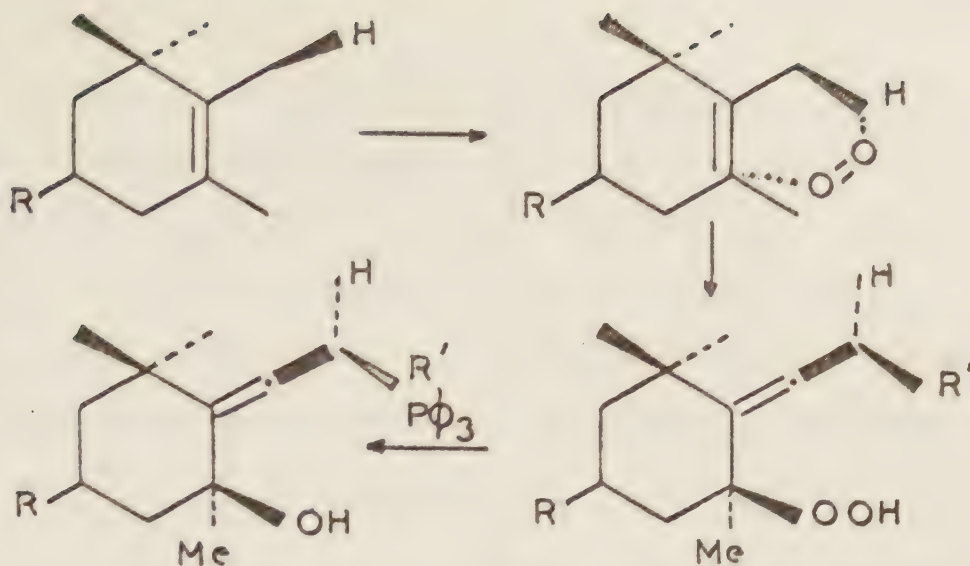
- la position caractéristique du méthyle 5 à 8,65 τ (108)(109).

- la position caractéristique du proton 8 à 3,97 τ dans le cas des dérivés tout trans.

	<u>44</u>	<u>46</u>	<u>45</u>	<u>47</u>
(CH ₃) ₂ en C ₁	8,69 τ 8,97 τ	8,67 τ 8,96 τ	8,69 τ 8,94 τ	8,67 τ 8,94 τ
CH ₃ en C ₅	8,69 τ	8,64 τ	8,65 τ	8,67 τ
CH ₃ en C ₉	7,75 τ 7,78 τ	7,80 τ 7,83 τ	8,02 τ 8,05 τ	8,07 τ 8,10 τ
H 10	4,26 τ	4,33 τ	4,35 τ	4,43 τ
H 8	3,96 τ	3,99 τ	2,41 τ	2,50 τ

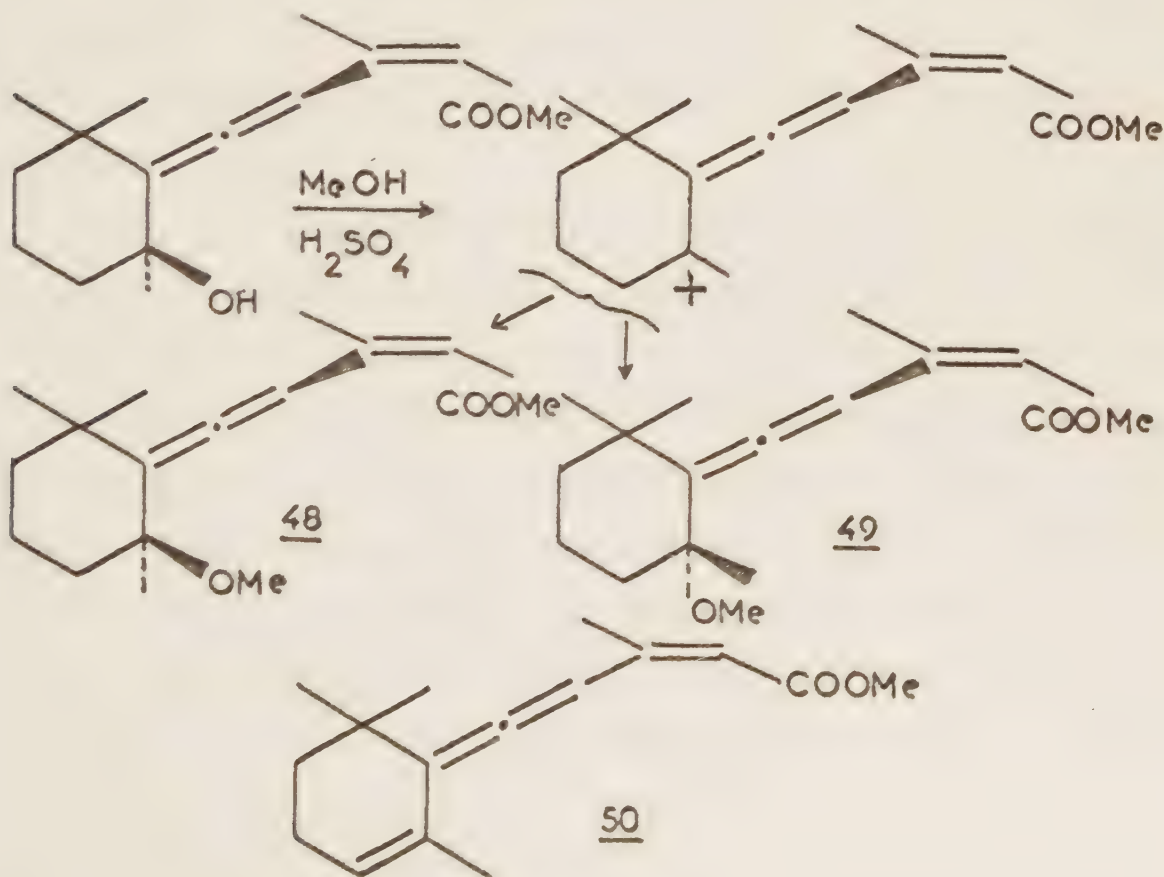
Le mécanisme que nous proposons pour la formation de ces structures alléniques fait intervenir : l'attaque par l'oxygène singulet du carbone 5 de la double liaison tétrasubstituée 5 - 6 très réactive ; la formation d'un cycle transitoire à six éléments et l'abstraction du proton éthylénique 7. Cette "ène-réaction" de l'oxygène singulet (vraisemblablement ¹ Δ g qui se comporte comme son analogue électronique l'éthylène) est tout à fait originale.

La formation d'une orbitale π en 7 à partir de l'orbitale σ C-H nécessite que cette liaison soit perpendiculaire au plan de la double liaison 5-6. Il faut donc, pour que la réaction se fasse, qu'il y ait rupture de la conjugaison entre la chaîne et le cycle, rupture rendue possible par la présence de deux groupements encombrants.



Ce mécanisme concerté conduit nécessairement au diastéréoisomère dans lequel OH et R' sont cis.

Il est justifié par l'action d'un mélange acide sulfurique/méthanol sur l'alcool 45.



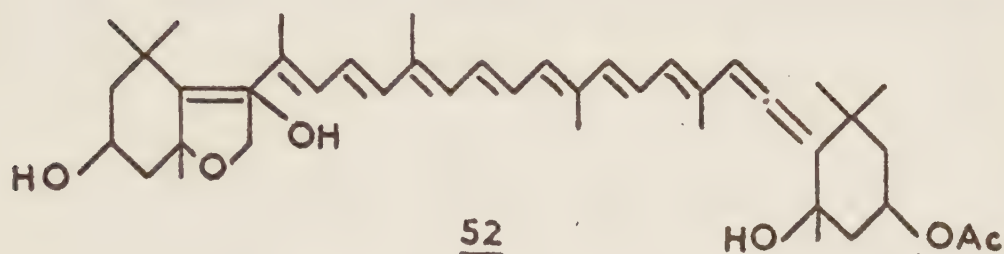
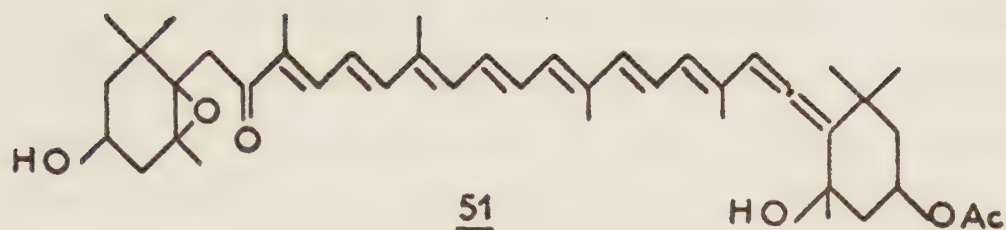
qui donne à côté d'un peu d'allène diconjugué 50 les deux diastéréoisomères méthoxylés 48 et 49 dans des proportions sensiblement égales.

On voit donc que les types de photoxydation décrits soulignent la particularité du système diénique envisagé, dont l'encombrement permet la non coplanéité des insaturations.

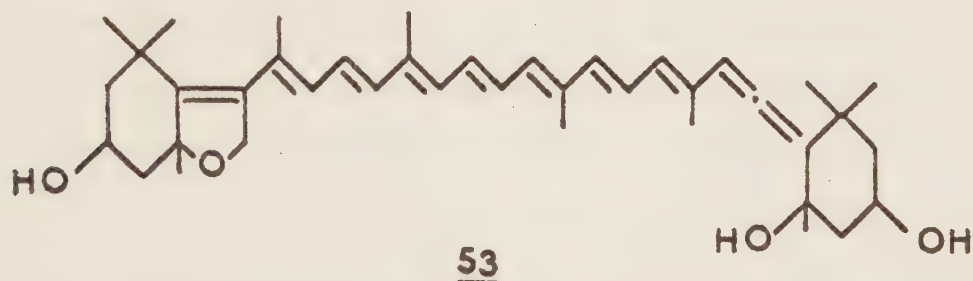
Qualitativement, la nature des produits obtenus révèle l'équilibre conformationnel réalisé par la chaîne latérale insaturée en libre rotation autour de la liaison 6 - 7.

- les hydroperoxydes méthéniques sont formés par oxydation d'une double liaison isolée (légère rotation)
- les hydroperoxydes alléniques sont engendrés à partir de systèmes non coplanaires (rotation 90°)
- les peroxydes exocycliques proviennent du diène s-cis (rotation 180°).

Les composés obtenus peuvent être rapprochés d'une classe de caroténoïdes dont la structure a été démontrée récemment, les caroténoïdes alléniques. Le représentant majeur de cette classe de caroténoïdes est la fucoxanthine 51, caroténoïde très répandu caractéristique des algues brunes et diatomées. Sa structure a été établie par WEEDON et JENSEN en 1965 (116) (117). Par chromatographie sur colonne d'alumine ou de magnésie, elle donne l'isofucoxanthine 52, caroténoïde que l'on retrouve également dans les oeufs des poules dont la nourriture est à base d'algues.

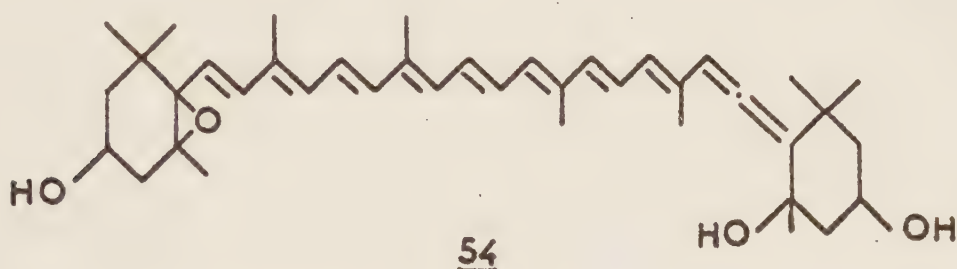


Par réduction de la fucoxanthine 51 et traitement en milieu acide du fucoxanthol, on aboutit à un stéréoisomère du foliachrome ou néochrome 53 (116)(119).



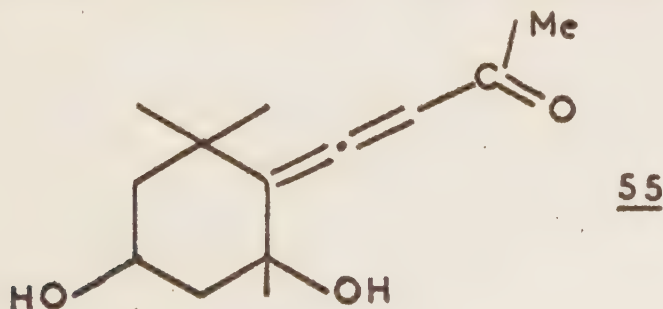
Le foliachrome peut également être obtenu par traitement en milieu acide de la néoxanthine ou foliaxanthine 54 (120). D'autre part, la réduction de ces isomères donne un produit identique à la zéaxanthine (116)(119)(120). La parenté que l'on retrouve entre ces caroténoïdes alléniques, les alcools alléniques C et les produits de réarrangement basique des peroxydes A donne un support expérimental à la théorie émise initialement par COHEN-BAZIRE et STANIER selon laquelle l'un

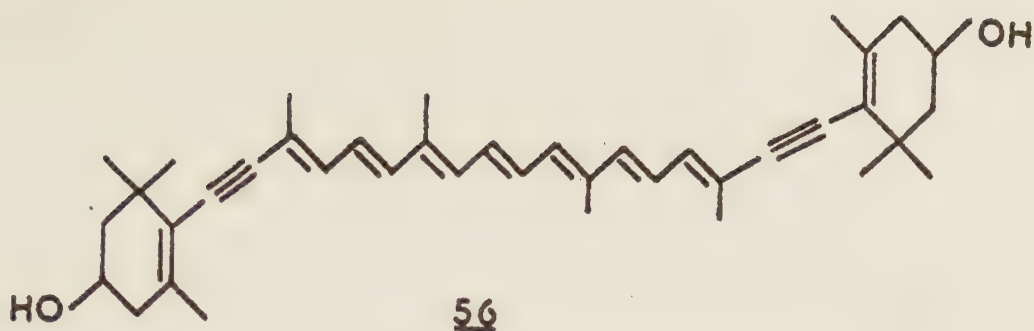
des rôles principaux des caroténoïdes est de protéger les organismes photosynthétiques, d'une destruction photodynamique due à l'oxygène singulet ($^1\Delta_g$ ou $^1\Sigma_g^+$) formé par transfert à l'oxygène triplet fondamental du triplet de la chlorophylle, la conséquence de cette protection est la formation de produits de photoxydation des carotènes, ultérieurement réduits à l'abscurité par voie enzymatique.



La structure des alcools alléniques se retrouve enfin dans une cétone sesquiterpénique 55 récemment isolée chez les arthropodes (121). Ce composé est émis sous forme de mousse en réponse à des agressions extérieures et possède des propriétés répulsives vis à vis des fourmis et autres prédateurs.

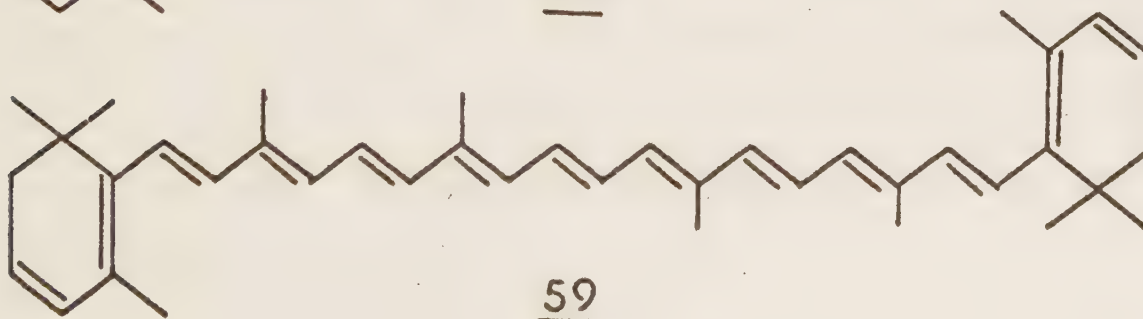
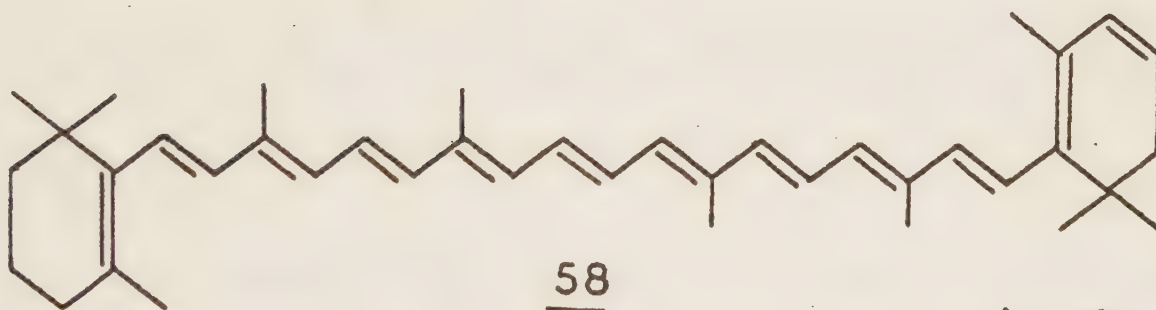
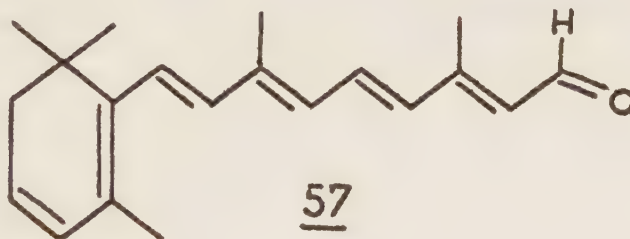
Les résultats obtenus permettent également d'envisager un processus de formation photochimique pour les caroténoïdes acétyléniques telle l'alloxanthine 56 que l'on retrouve souvent à côté des caroténoïdes alléniques (98).





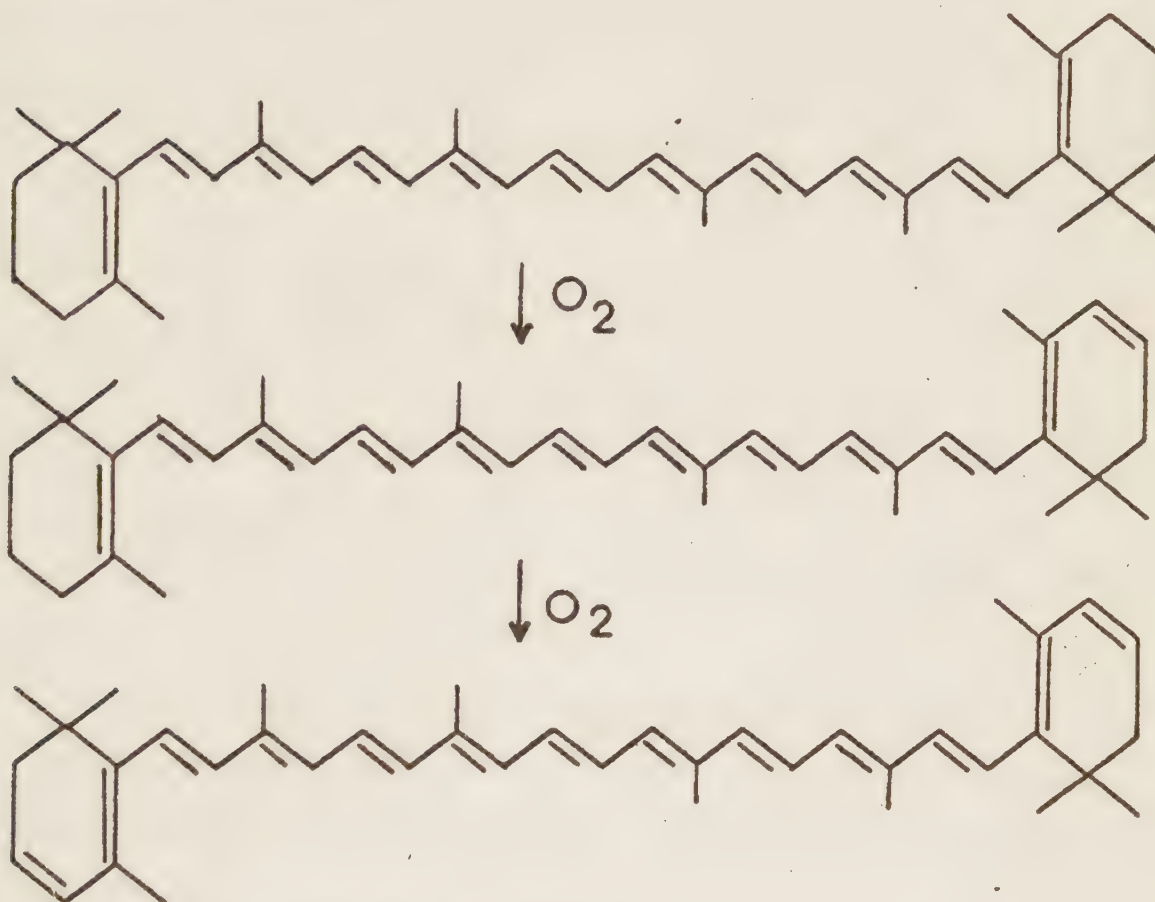
La photoxydation sensibilisée de composés apparentés aux déhydro β carotènes (95)(105)(122).

Ces composés ont une structure analogue à celle de trois produits naturels : la vitamine A₂, 57, le 3-4 déhydro β carotène 58 et le 3-4, 3'-4' bisdéhydro β carotène 59.



La vitamine A₂ est l'un des constituants essentiels

de l'appareil visuel de certains vertébrés (123), les déhydro β carotènes sont assez peu répandus, ce qui est vraisemblablement dû à leur faible stabilité, mais on a montré récemment que l'autoxydation du β carotène conduisait à la formation de 58 et de 59 (124)(125).

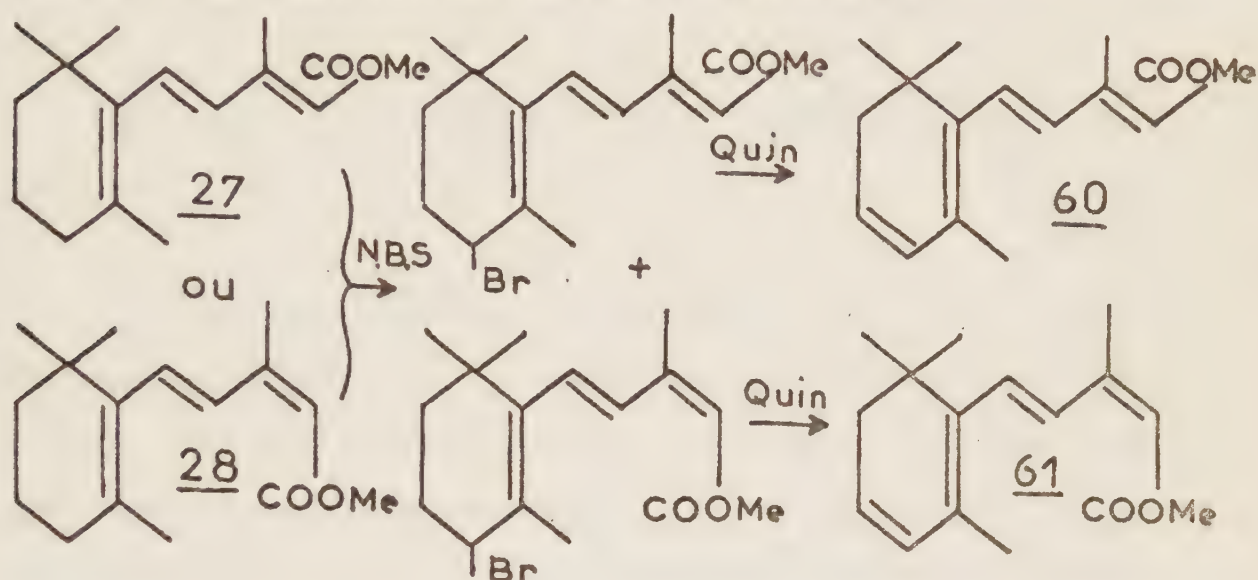


La déshydrogénation du β carotène est alors due à de l'oxygène radicalaire, ou à l'oxygène moléculaire triplet fondamental.

Nous avons utilisé pour étudier l'action de l'oxygène singulet sur de tels composés les déhydro β ionylidène acétates de méthyle 60 et 61.

1°/ La synthèse des déhydro β ionylidène acétates de méthyle.

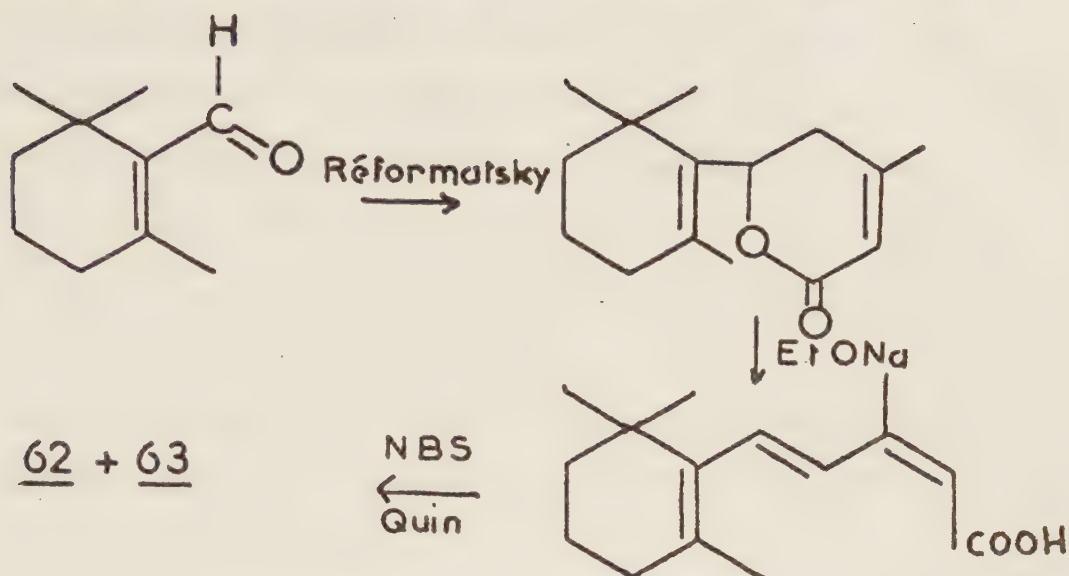
La synthèse des déhydro β ionylidène acétates de méthyle 60 et 61 a été réalisée à partir des β ionylidène acétates de méthyle en utilisant la méthode mise au point par ISLER et al. (126) : bromation en 4 par le N-Bromo-Succinimide suivie d'une déhydrobromation par la quinoléïne.



L'action du N.B.S. sur les β ionylidène acétates de méthyle s'accompagne d'une isomérisation en 9 ce qui est en accord avec les résultats déjà observés sur des produits polyéniques (127).

L'acide déhydro β ionylidène acétique 9 cis 63 nous intéressant plus que son isomère tout trans 62, nous pensions pouvoir utiliser la méthode d'EITER (128) : la réaction de Réformatsky entre le β cyclo citral 64 et le bromosénécioate d'éthyle conduit à une γ lactone α β éthylénique 65 dont l'hydrolyse par l'éthylate de sodium conduit à l'acide β ionylidène acétique 9 cis 67. Mais cet acide sous l'action du N.B.S.

conduit au mélange d'acides déhydro isomères 62 et 63



La séparation des esters déhydro 9 cis et 9 trans peut être effectuée, soit par chromatographie directe sur colonne de silice, soit par saponification et après une cristallisation qui permet de séparer une grande partie de l'acide 9 trans, chromatographie des acides sur colonne de silice montée au benzène.

2°/ La photoxydation sensibilisée des β ionylidène acétates de méthyle.

Les esters 60 et 61 ont été oxydés à 0° dans le méthanol en présence de rose bengale dans un dispositif de "Pyrex"; la lampe utilisée étant une lampe moyenne pression de mercure Philips HPK 125, la quantité d'oxygène absorbée est de 0,9 mole pour une mole d'ester. Les produits obtenus sont ensuite séparés par chromatographie sur gel de silice. On obtient :

- 10 % d'isomères des esters 1. Ces produits sont analogues à ceux obtenus par isomérisation photochimique des β ionylidène

acétates de méthyle (129) et dus à une filtration insuffisante du rayonnement de courte longueur d'onde par le sensibilisateur.

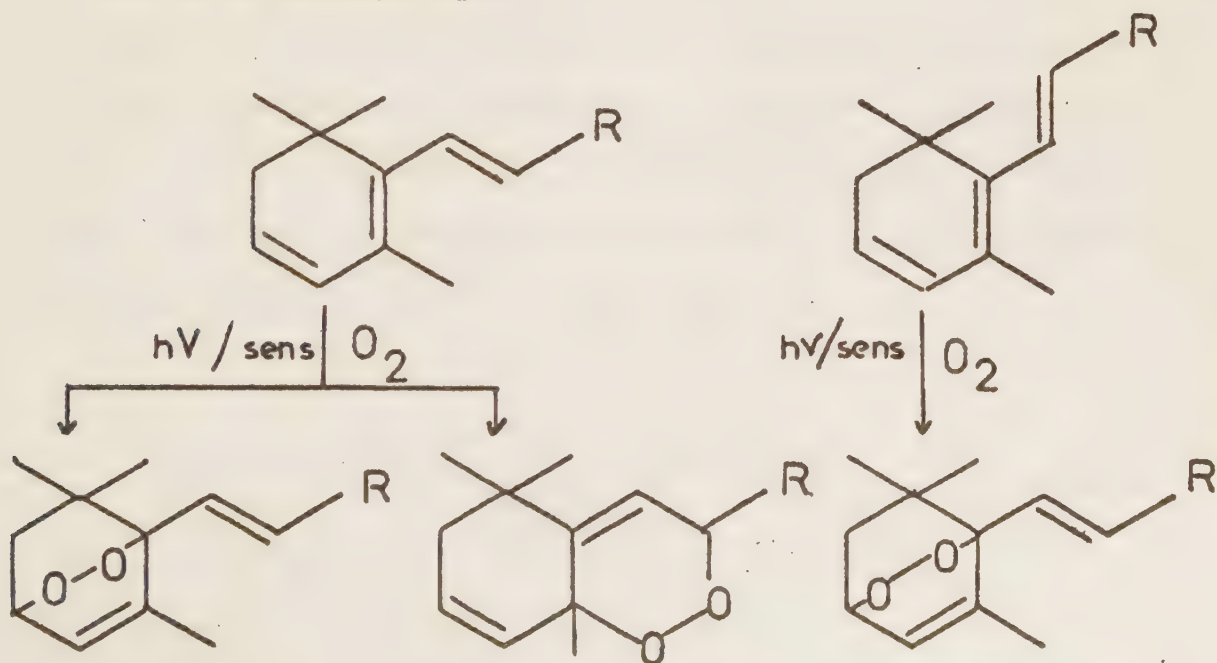
L'utilisation d'une lampe à résonance de vapeur de sodium (OSRAM. S.I.O. 60 W) permet de les éliminer totalement.

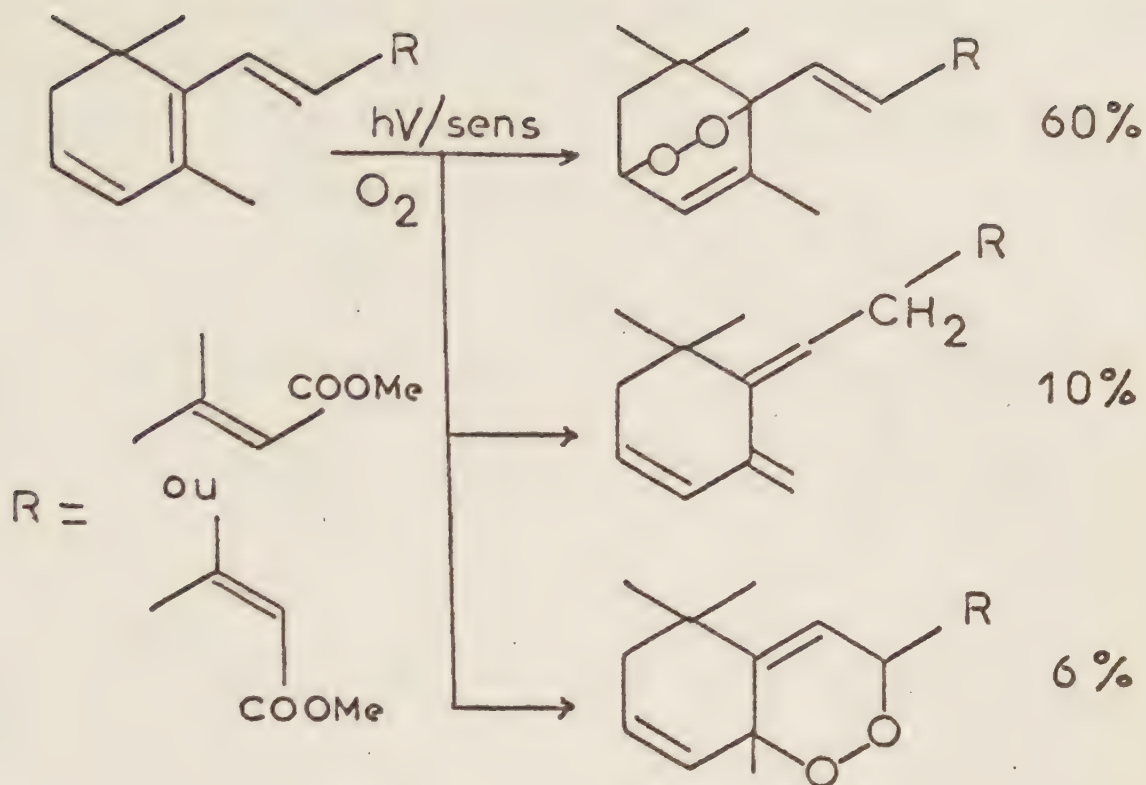
- 60 % de peroxyde endocyclique 68 ou 69. Les spectres de RMN de ces deux peroxydes montrent un heptet caractéristique à 5,40 τ correspondant au proton 3.

- 6 % de peroxyde exocyclique 70 ou 71. Ces peroxydes sont analogues aux peroxydes de β -ionylidène acétate de méthyle décrits précédemment.

Le fait que l'on obtienne un pourcentage non négligeable de peroxyde exocyclique conduit à envisager la possibilité de l'existence d'un équilibre entre les formes s-cis et s-trans de l'ester.

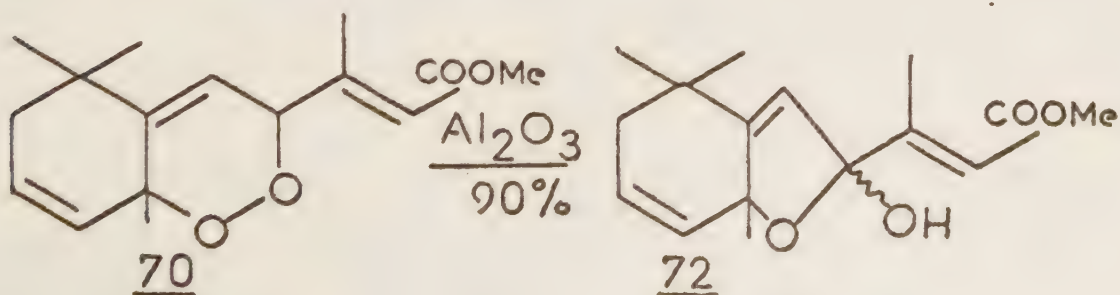
L'attaque de l'oxygène singulet donne dans le premier cas un mélange des deux peroxydes et, dans le deuxième cas, uniquement le peroxyde endocyclique.





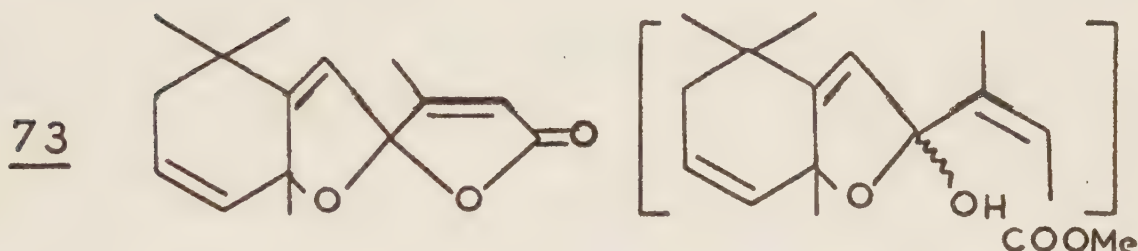
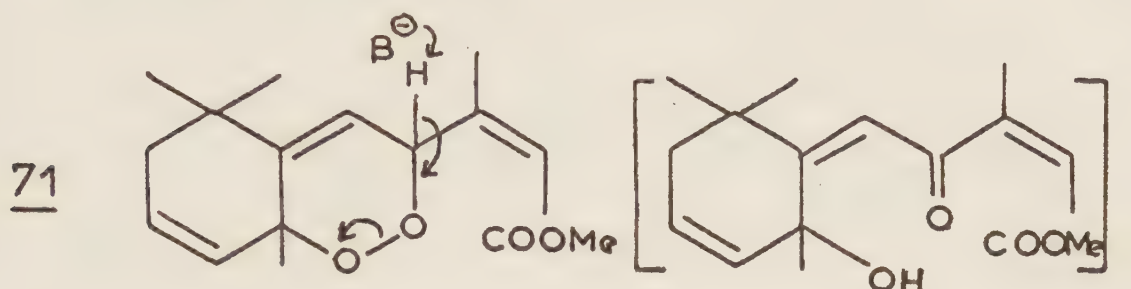
3°/ Transposition basocatalysée des peroxydes exocycliques.

La structure des peroxydes exocycliques est confirmée par transposition basocatalysée sur colonne d'alumine. On obtient dans le cas du peroxyde 70 l'hémioétal 72 et dans le cas de 71 la γ -lactone 73, la décomposition des peroxydes ayant très vraisemblablement lieu suivant le mécanisme proposé par KORNBLUM et DE LA MARE (85).



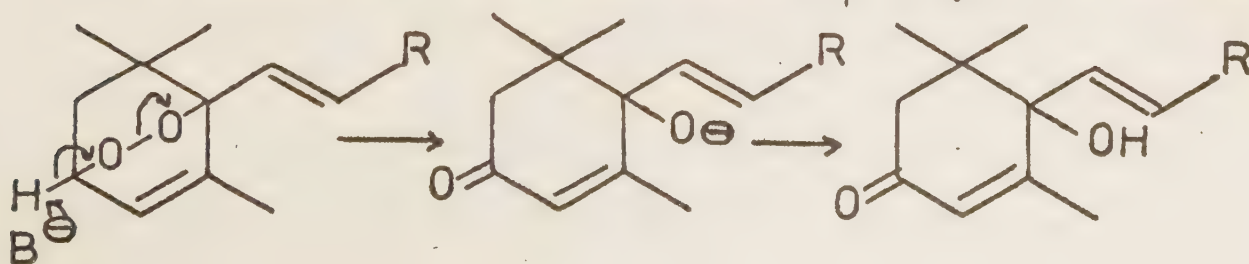
La cétone-alcool obtenue donne un hémicétal qui, dans le cas du dérivé 9-cis, se lactonise.

Les produits 5 et 6 sont un mélange de deux diastéréoisomères que l'on peut distinguer par RMN.

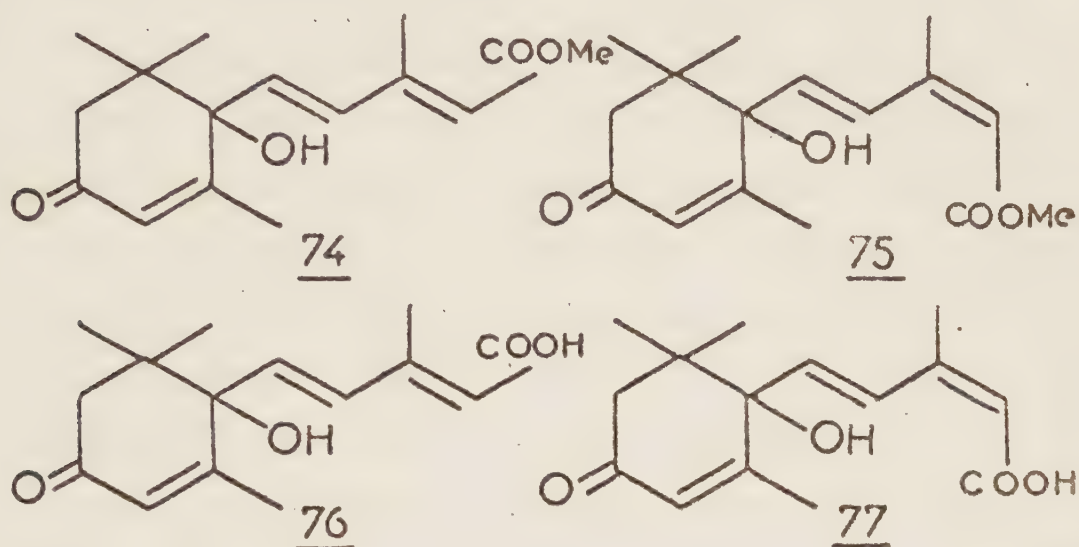


4°/ Transposition basocatalysée des peroxydes endocycliques.

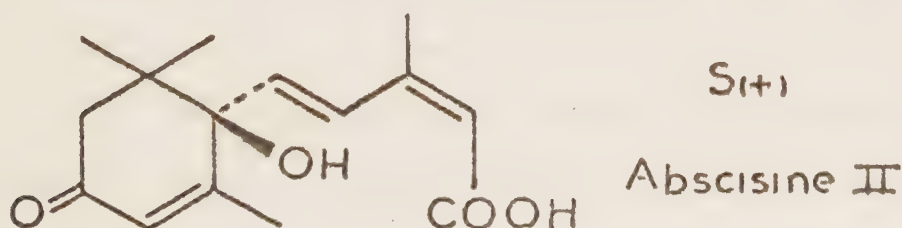
Les peroxydes endocycliques 68 et 69 ne sont pas stables en milieu basique, on observe alors une transposition du type KORNBLUM, DE LA MARE (85) caractéristique des peroxydes secondaires-tertiaires se produisant par abstraction du proton en 3. Cette transposition, réalisable à l'aide de bases hydroxylées, se fait plus facilement et avec un bien meilleur rendement sur une colonne d'alumine (62). On obtient alors une cétone $\alpha \beta$ éthylénique, alcool tertiaire, ester $\alpha \beta$, $\gamma \delta$ éthylénique.



Ces composés sont particulièrement intéressants au point de vue biologique car l'acide 9 cis est le racémique d'une hormone inhibitrice de la croissance des plantes, l'abscisine ou dormine 77.



Cette hormone, qui fait partie du complexe d'inhibiteurs, a été isolée par OHKUMA et ADDICOT à partir des jeunes fruits du cotonnier (130)(131). CORNFORTH a effectué la synthèse de 77 d'une manière analogue à la notre et OHKUMA a obtenu 76 par une voie purement chimique (132)(133). Enfin en 1967, CORNFORTH et al ont déterminé la configuration absolue de l'abscisine (134)



L'activité hormonale des esters 74 et 75 et des acides 76 et 77 a été mesurée par M. NITSCHÉ au Laboratoire du Phytotron

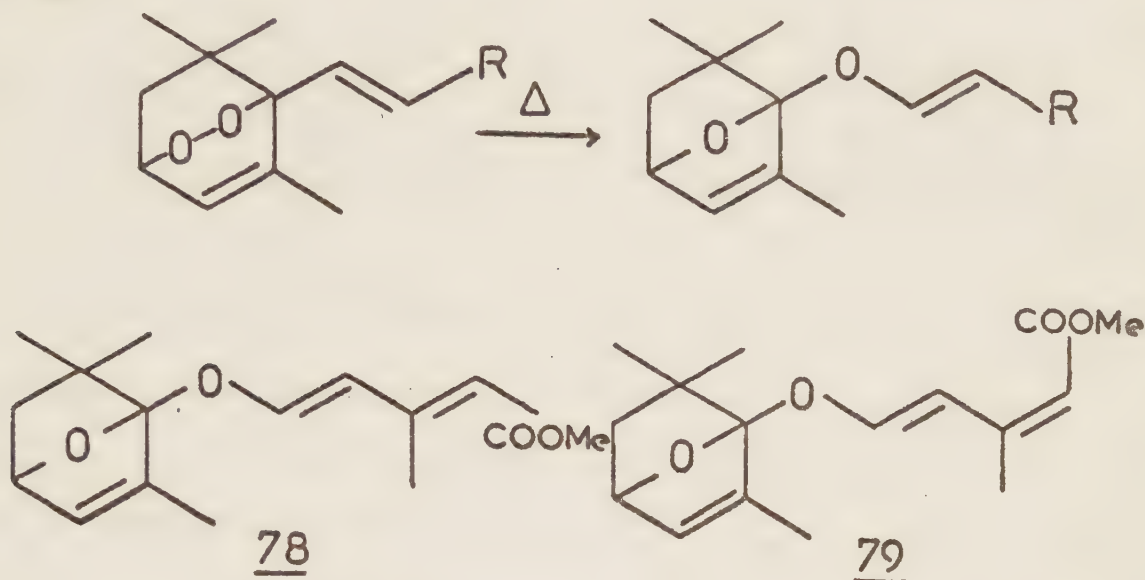
à Gif-sur-Yvette. L'acide synthétique 77 présente une activité qui est, comme on peut s'y attendre, la moitié de celle de l'abscisine naturelle. L'ester 75 a une activité légèrement plus faible que l'acide correspondant. Un résultat anormal concernait l'acide et l'ester trans 76 et 74 : alors qu'on attendait une activité presque nulle, les tests prouvaient une activité non négligeable, 60 % environ de celle des isomères 9 cis correspondants. Nous avons pensé qu'une isomérisation de l'ester trans en ester cis pouvait se produire en cours d'expérience. Nous avons alors irradié en lumière UV une solution méthanolique d'ester 76 rigoureusement pur et nous avons pu mettre en évidence l'isomérisation en ester 77 ; les progrès de l'isomérisation sont suivis en RMN : on observe déjà l'apparition des pics caractéristiques de 77 après 2 mn 30 d'irradiation ; à mesure que l'irradiation se poursuit, les pics de 76 décroissent tandis que ceux de 77 augmentent. Après 20 mn, on obtient un mélange environ 50-50. Une irradiation ultérieure conduit à une dégradation des deux isomères.

L'irradiation dans les mêmes conditions de l'ester méthylique de la (+) abscisine 77 conduit au même mélange 50-50 des deux isomères cis et trans. Ce résultat montre que l'abscisine perd de son activité hormonale quand on l'irradie alors que l'activité de l'isomère trans augmente, ce qui explique vraisemblablement les anomalies observées dans les tests d'abscission.

5°/ Transposition thermique des peroxydes endocycliques.

Afin de réaliser une coupure homolytique du pont

peroxyde, on a porté à 120° pendant une dizaine d'heures des solutions de peroxyde dans des solvants inertes tels que xylène ou toluène. On obtient alors les éthers vinyliques 78 ou 79.

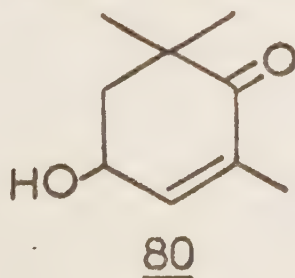


Ces produits absorbant en UV à $\lambda_{\text{max}} = 280 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{max}} = 283 \text{ nm}$) correspondant au chromophore.

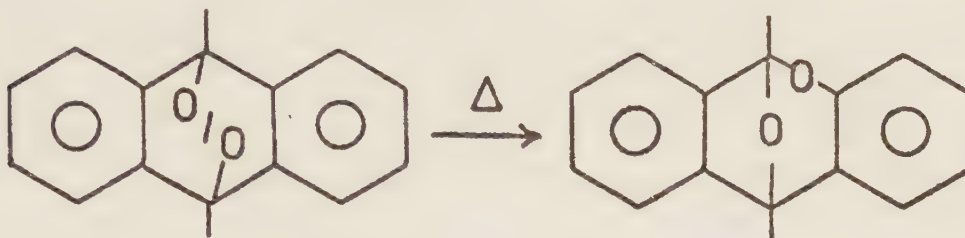


Le couplage H-H trans, qui est de 16 Hz pour les peroxydes ou pour les esters, est seulement de 13 Hz ; ainsi qu'on peut s'y attendre, les déplacements chimiques des protons du cycle peroxyde sont analogues à ceux des protons du cycle de l'éther vinylique.

Les éthers vinyliques sont des cétals de la cétone-alcool 80 qui est effectivement obtenue par coupure acide de 78 et 79.



On peut rapprocher les produits 78 et 79 de ceux obtenus par SOUTHERN et WATERS par chauffage des peroxydes d'anthracène substitués en 2 et 10 (135).

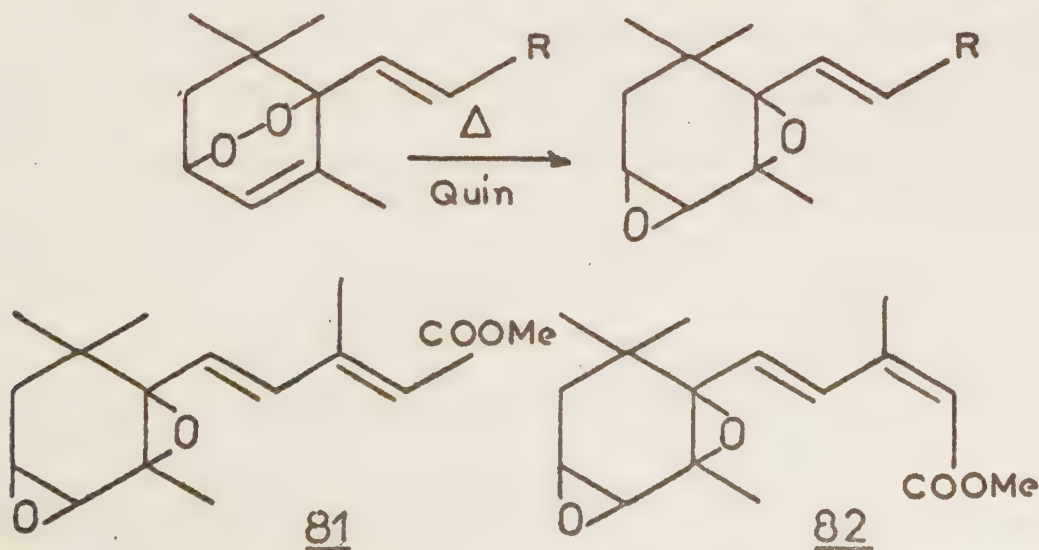


Le mécanisme de la réaction est probablement :

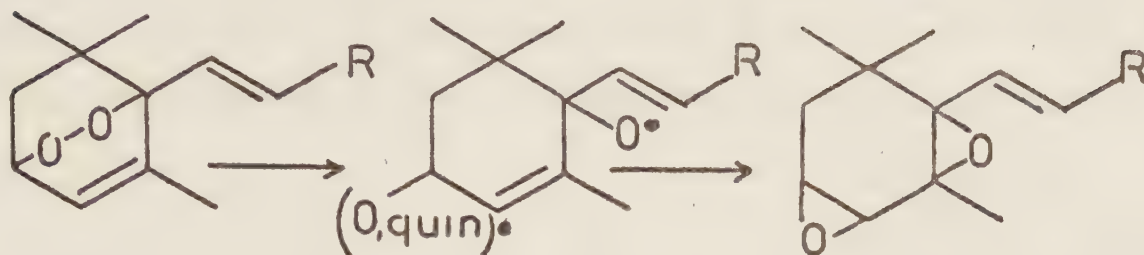
- rupture homolytique de la liaison -O-O-.
- transposition en un radical plus stable.
- fermeture du pont furanne.

6°/ Transposition thermique des peroxydes endocycliques en présence d'amines tertiaires.

En présence de quinoléine ou de pyridine, la réaction suit un cours différent : en effet, lorsque l'on chauffe une solution de peroxyde dans le xylène en présence de 5 % de quinoléine ou de pyridine, on obtient les diépoxydes 81 ou 82.

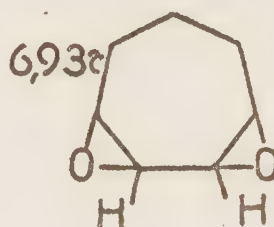
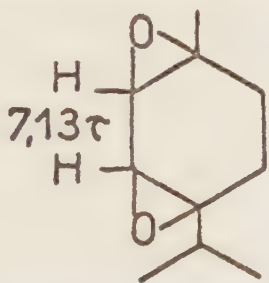


Dans ce cas, on forme probablement un complexe intermédiaire entre l'amine et le radical (136).

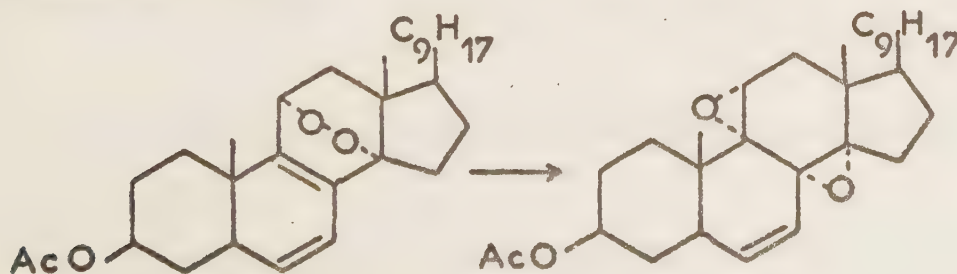


La structure des deux diépoxydes est confirmée :

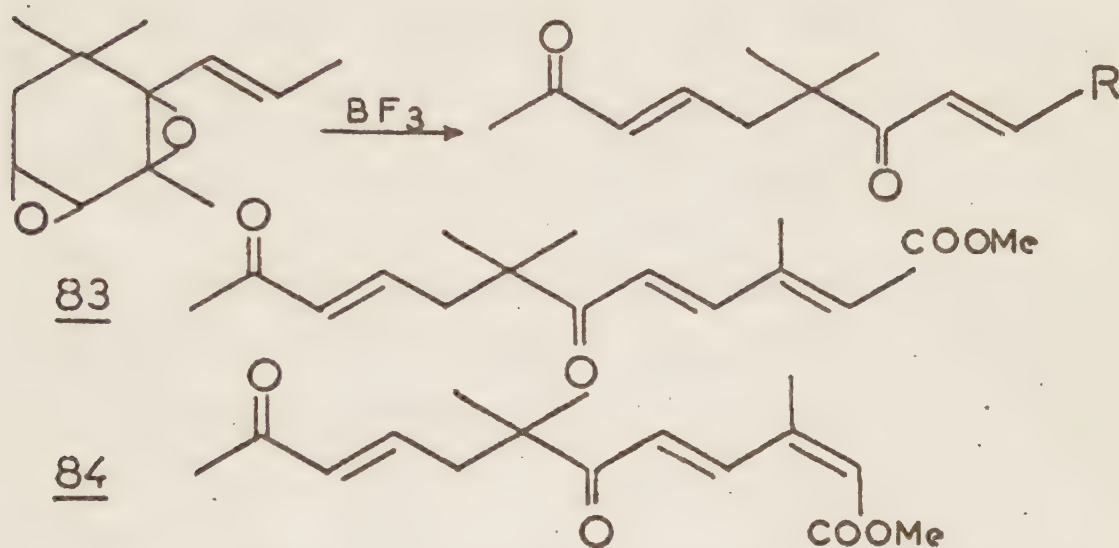
- par l'absorption UV correspondant à celle de la chaîne ($\lambda_{\text{max a}} = 267 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{max b}} = 268 \text{ nm}$),
- par la disparition des pics correspondant aux protons 3 et 4 des peroxydes et l'apparition d'un sextet d'intensité 2 centré sur valeur analogue à celles déterminées par de LUCA pour l'isoascaridole et le diépoxyde de cycloheptane (108).



AGNELLO, PINSON et LAUBACH ont obtenu un réarrangement similaire en série stéroïde, par décomposition d'un peroxyde secondaire tertiaire en présence de triéthylamine ou de zinc pulvérulent (54).



Une preuve supplémentaire de la structure des diépoxydes est leur réarrangement acidocatalysé. Nous les avons soumis à l'action du diéthérate de BF_3 à froid ; on obtient très rapidement un produit majoritaire qui est une dicétone acyclique.



Ces dicétones esters présentent en UV deux maxima d'absorption :

a) 224 nm, 277 nm ;

b) 225 nm, 279 nm ;

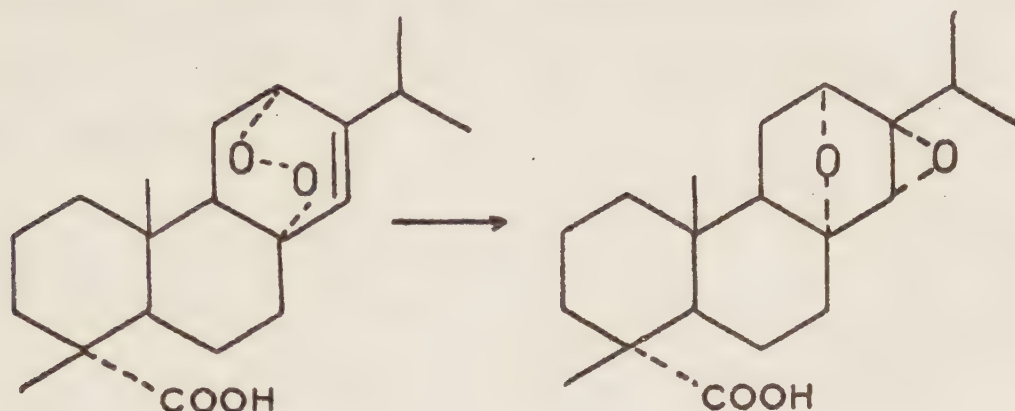
correspondant aux deux chromophores : cétone conjuguée et carbonyle conjugué avec deux doubles liaisons et un groupement ester.

En RMN le couplage entre les protons 3 et 4 (16 Hz) est caractéristique d'une structure trans.

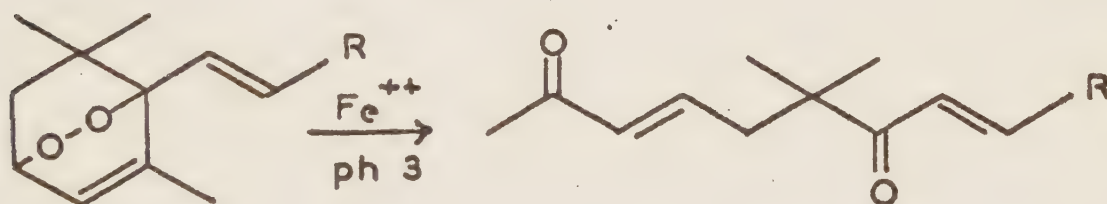
7°/ Transposition des peroxydes endocycliques par le réactif de FENTON.

LAWRENCE, en faisant agir le réactif de FENTON (FeSO_4 ,

7 H₂O ; dioxanne ; eau ; pH = 3) sur le peroxyde de l'acide lévopimarique 85, a obtenu l'époxy-tétrahydro-furanne 86 (137).



L'action de ce réactif (138) sur les peroxydes de déhydro β ionylidène acétate de méthyle conduit aux dicétones 83 ou 84 précédemment décrites.

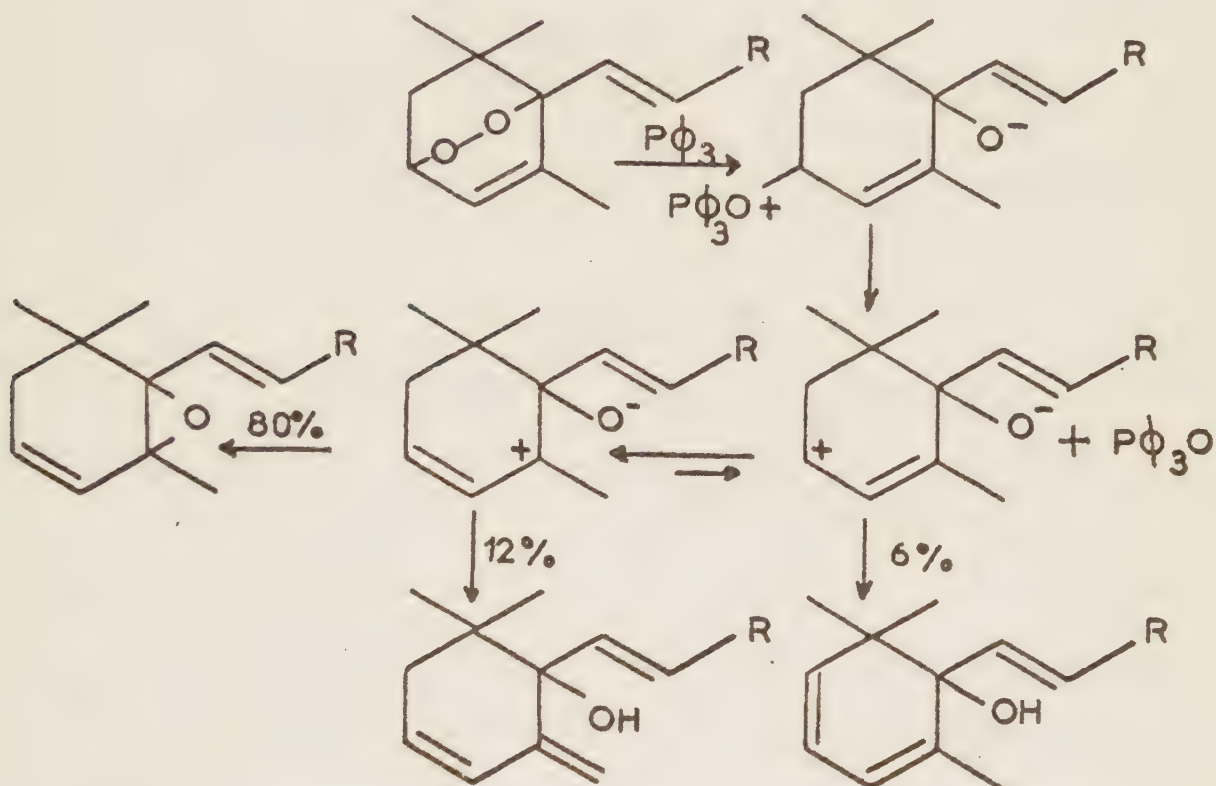


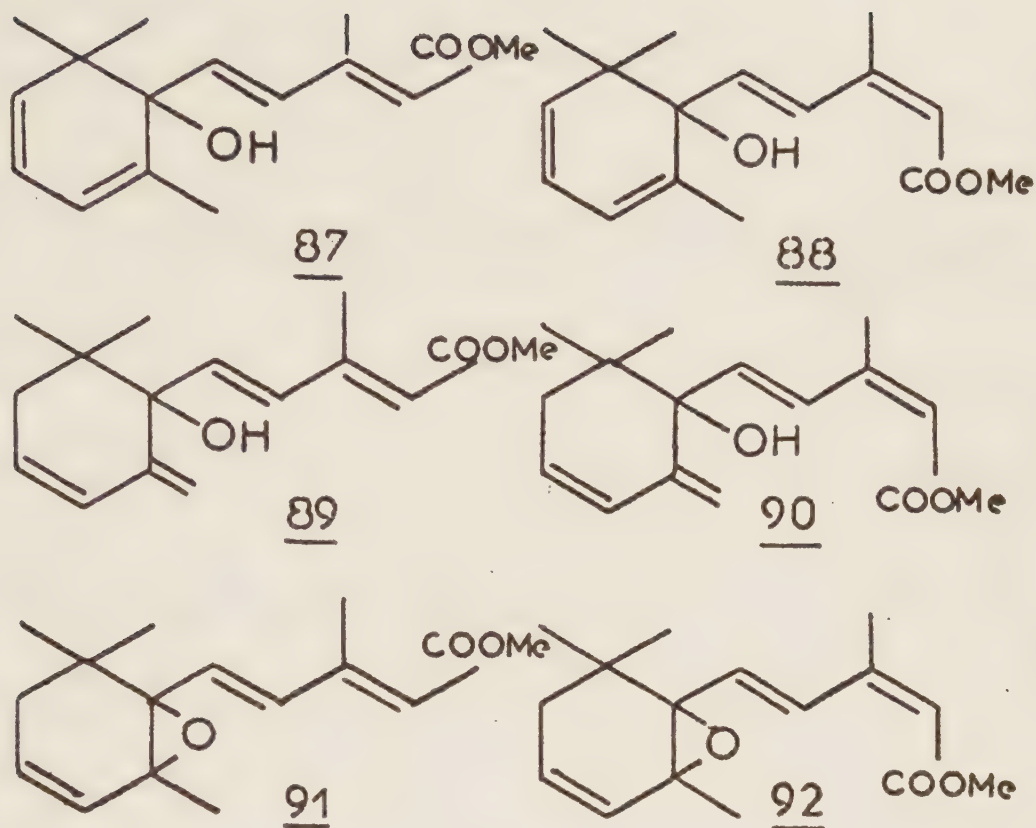
8°/ Réduction des peroxydes endocycliques par la triphénylphosphine.

Nous avons enfin réduit partiellement les peroxydes endocycliques par action de la triphénylphosphine à chaud. Les produits obtenus correspondent à ceux que laisse prévoir le mécanisme proposé par HORNER et JURGELEIT (107).

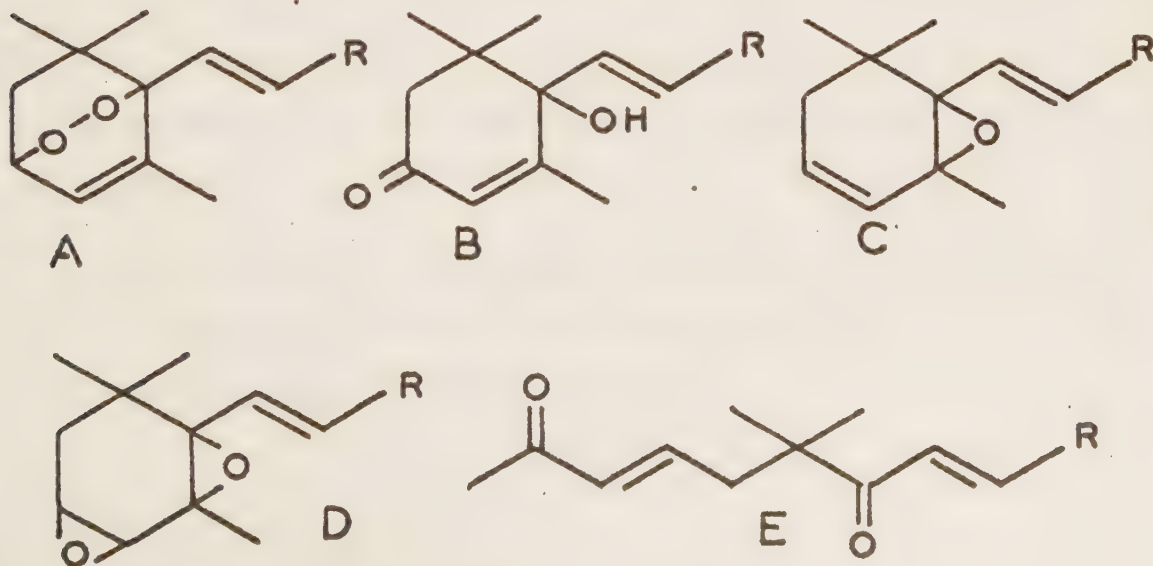
Les alcools 87 ou 88 sont obtenus par réarrangement du carbonium initial le moins stable. Les alcools 89 ou 90 sont

obtenus par réagranement du second carbonium. Les époxydes 91 et 92 sont les produits largement majoritaires : ils ont conservé la conjugaison de la chaîne (270 nm) et la position du pic du méthyl 5 (8,65 τ) est conforme à celle d'un méthyl sur époxyde.



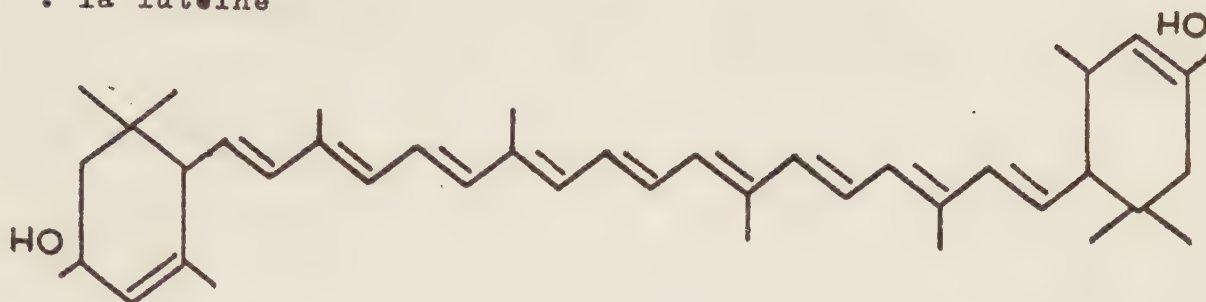


La structure des produits que nous avons obtenus est très proche de celle de certains caroténoïdes naturels.

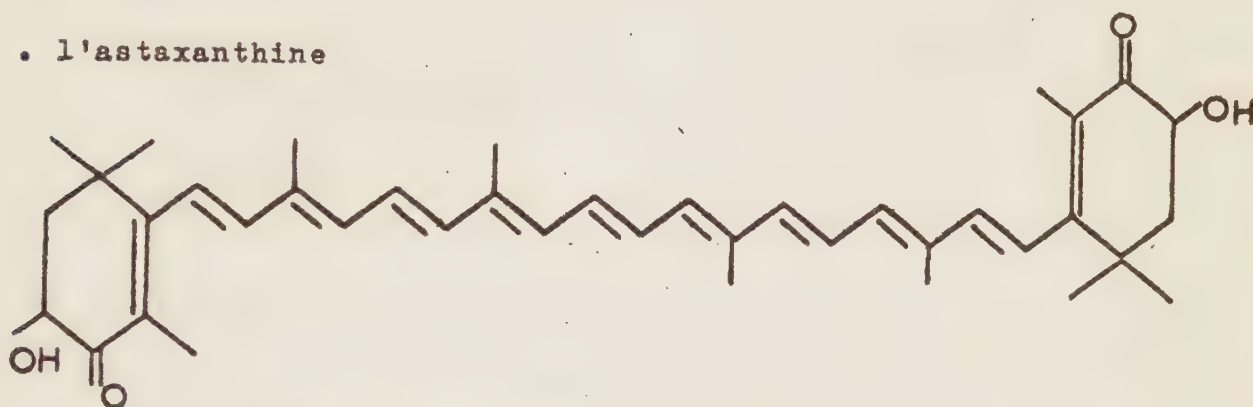


- les structures A et B sont apparentées à celles de caroté-
noïdes tels que :

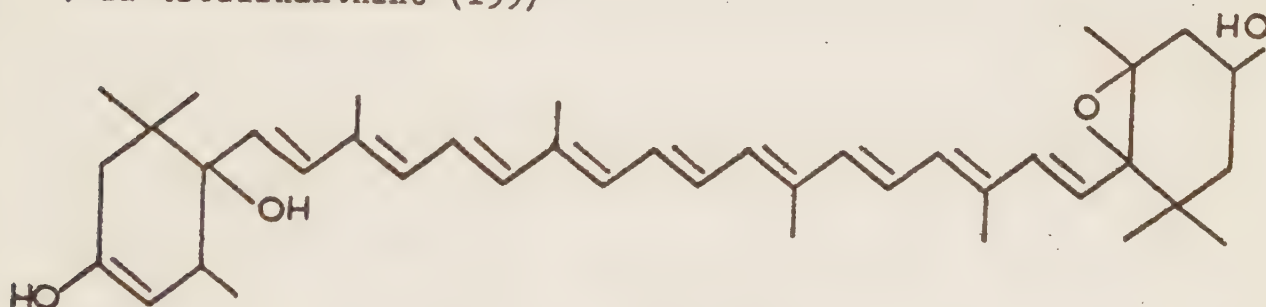
. la lutéine



. l'astaxanthine



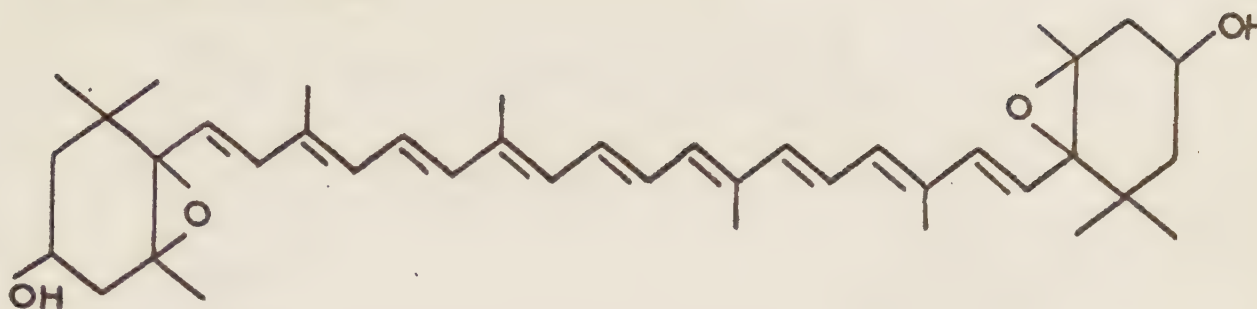
. la trollixanthine (139)



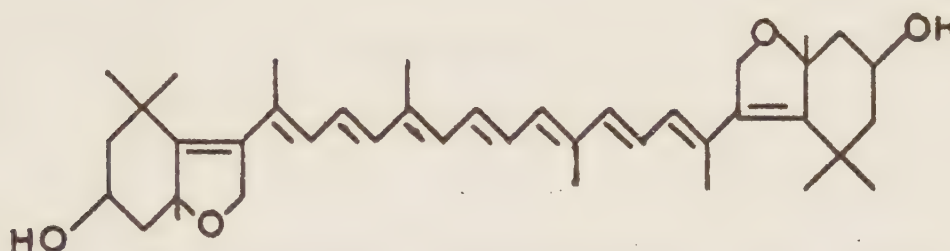
- les structures C et D peuvent être rapprochées des xanthophyl-
les comme :

. la cryptoxanthine (3 hydroxy β carotène) et la zéaxanthine
(3-3' dihydroxy β carotène) facilement obtenus à partir des
époxydes correspondants (82)(140).

. la violaxanthine

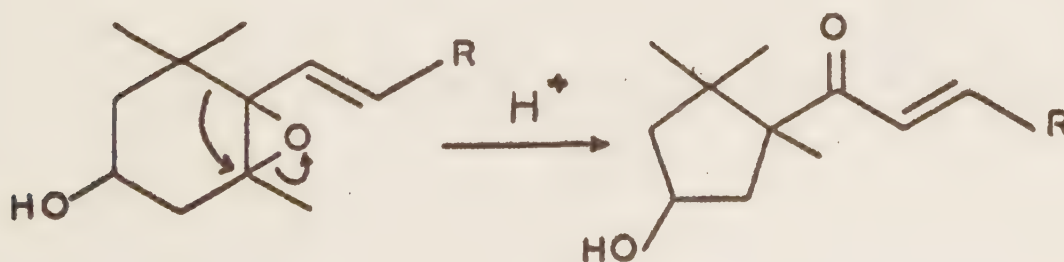


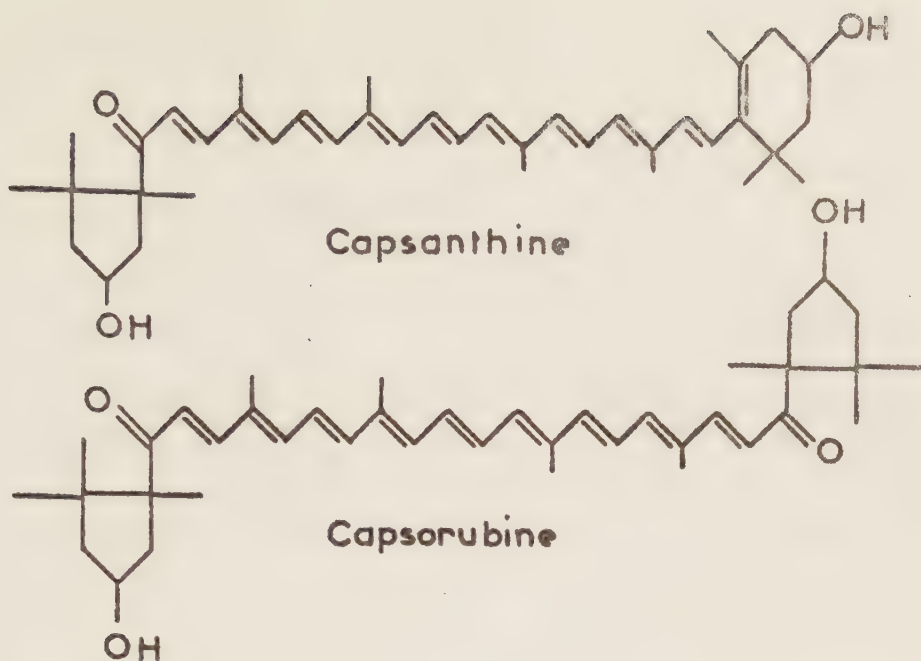
. l'aurochrome



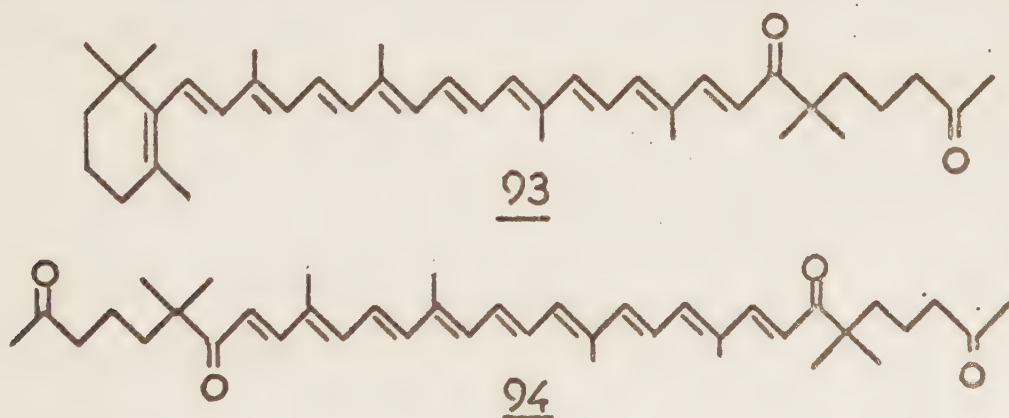
La conversion d'un époxyde 5-6 en époxyde 5-8 se fait très facilement en série caroténoïde sous l'action d'un acide, contrairement à ce que l'on observe dans le cas des produits sesquiterpéniques.

On peut également rattacher aux époxydes 5-6 la classe des caroténoïdes contenant un ou deux cyclopentanes (98)(141)(142)(143) et par conséquent envisager pour eux la possibilité d'une origine photochimique.





Enfin la structure E est à rapprocher de celle de deux caroténoïdes synthétisés depuis fort longtemps par oxydation chromique du β carotène (144)(145) et récemment isolés dans "*Murraya exotica*" et "*Triphasia trifolia*" (146), la semi β caroténone 93 et la β caroténone 94. Le fait qu'ils soient accompagnés de capso-rubine plaide également en faveur d'une origine commune.



CONCLUSION

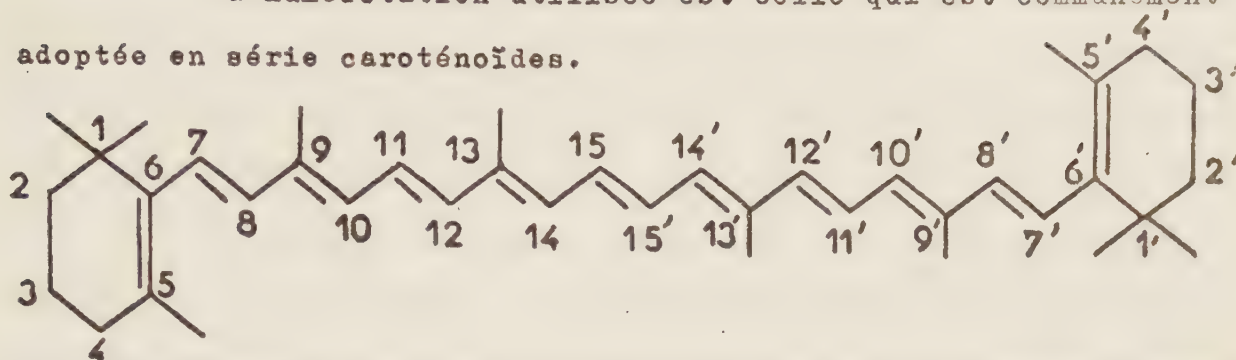
Nous avons montré que de nombreux xanthophylles pouvaient résulter de l'action de l'oxygène singulet sur les carotènes correspondants ; ce qui permet d'indiquer un chemin biogénétique probable.

Il a été ainsi possible de donner un support expérimental^m à l'hypothèse de COHEN-BAZIRE et de STANIER concernant le rôle des carotènes et de l'oxygène singulet chez les organismes effectuant la photosynthèse.

Nous avons enfin mis en évidence un nouveau mode de réaction de l'oxygène singulet sur les composés polyéniques et synthétisé par voie photochimique un certain nombre de composés biologiquement actifs.

Indications générales.

La numérotation utilisée est celle qui est communément adoptée en série caroténoïdes.



La représentation des diènes est, sauf mention du contraire, purement arbitraire et ne préjuge en rien de leur conformation réelle s-cis ou s-trans.

Les points de fusion ont été déterminés au microscope à platine chauffante de KOFER et ne sont pas corrigés.

Les spectres I.R. ont été enregistrés au moyen d'un spectrophotomètre Beckmann I.R. 8 ou d'un spectrophotomètre Perkin-Elmer 221.

Les spectres R.M.N. ont été enregistrés sur un appareil Varian A 60 opérant à une fréquence de 60 Mc/s.

Les spectres U.V. ont été enregistrés sur un spectrophotomètre UNICAM S.P. 800.

Les solvants utilisés sont quand ils ne sont pas précisés:
pour l'I.R. CCl_4 .
pour le R.M.N. CDCl_3
pour l'U.V. Alcool 95°.

Techniques de photoxydation.

Les techniques de photoxydation ont été considérablement améliorées au cours des quinze dernières années, principalement grâce au professeur SCHENCK et à son équipe du Max Planck Institut für Kohlenforschung.

Les progrès réalisés sont dus : à une meilleure utilisation des divers solvants et sensibilisateurs à l'amélioration des sources lumineuses et à l'utilisation d'appareils quasi automatiques permettant de travailler de manière reproductible et de suivre l'évolution de la réaction.

- Sensibilisateurs et solvants.

Les sensibilisateurs utilisés sont multiples, on peut citer entre autres :

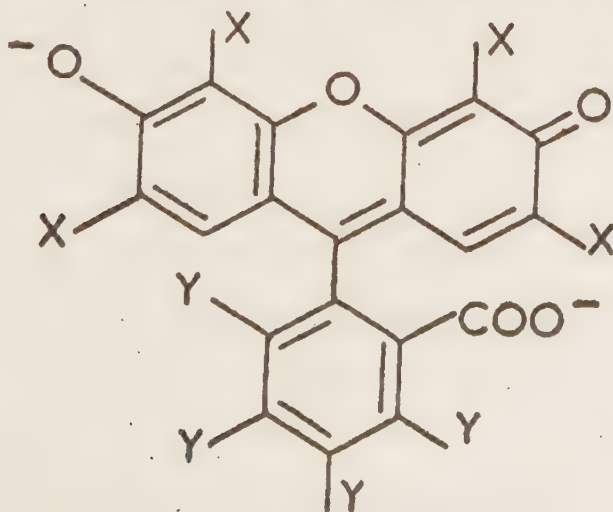
des thiazoles : thiaflavine TG, thioflavine S, jaune de Clayton

des acridines : proflavine, orange d'acridine, enflavine.

des porphyrines : hématorporphyrine, chlorophylle

et surtout les colorant xanthéniques : la fluorescéine, l'éosine,

la phloxine, l'érythrosine, le rose bengale et la pyronine Y.



Les rendements quantiques de photoxydation ont été mesurés par GOLLNICK dans le cas des colorants xanthéniques (Substrat : 2,5 D.M.F., solvant : méthanol, $T = 20^{\circ}$).

	Fluorescéine	Tétrabromo-	Tétraiodo-	Rose bengale
	X = H Y = H	X = Br Y = H	X = I Y = H	X = I Y = Cl
γ_f	0,93	0,63	0,08	0,08
γ_T	0,03	0,3	0,6	0,76
γ_{AO_2}	0,1	0,4	0,6	0,76

γ_f étant le rendement quantique de fluorescence.

γ_T étant le rendement quantique de formation du triplet.

et γ_{AO_2} le rendement quantique de photoxydation du 2,5 D.M.F.

On voit pratiquement l'intérêt des sensibilisateurs ayant un excellent γ_T . L'introduction d'atomes lourds dans la molécule de fluoresceine accroît les couplages spin-orbite qui permettent un certain recouvrement des niveaux singulets et triplets et par là augmente γ_T . Divers solvants ont été utilisés, leur emploi est rendu délicat par la nécessité de dissoudre simultanément, le sensibilisateur, le substrat et l'oxygène. Le meilleur solvant est le méthanol, viennent ensuite : l'éthanol, l'alcool isopropylique, l'eau, la pyridine et le benzène.

- les sources lumineuses.

Elles doivent remplir de nombreuses conditions :

Emettre un maximum d'énergie dans la zone d'absorption du sensibilisateur et un minimum dans celle des produits aussi bien initiaux que finaux ;

Posséder une forme et des dimensions permettant de les immerger,

ce qui autorise une meilleure utilisation de l'énergie fournie. Posséder une bonne stabilité en intensité ~~et~~ en longueur d'onde ainsi qu'une durée de vie suffisamment élevée.

Nous avons utilisé deux types de lampes :

Philips HPK 125 W

C'est un bruleur en quartz à moyenne pression de mercure ($l = 95 \text{ mm}$ $\phi = 11 \text{ mm}$), qui émet principalement dans le visible et dans le proche ultraviolet. L'utilisation de parois en pyrex permet d'éliminer complètement le rayonnement de longueur d'onde inférieure à 290 nm.

Cette lampe étant toutefois susceptible d'isomériser des produits fortement conjugués nous avons préféré utiliser une lampe émettant à des longueurs d'onde plus élevées.

La lampe à vapeur de sodium OSRAM S.I.O 60 W

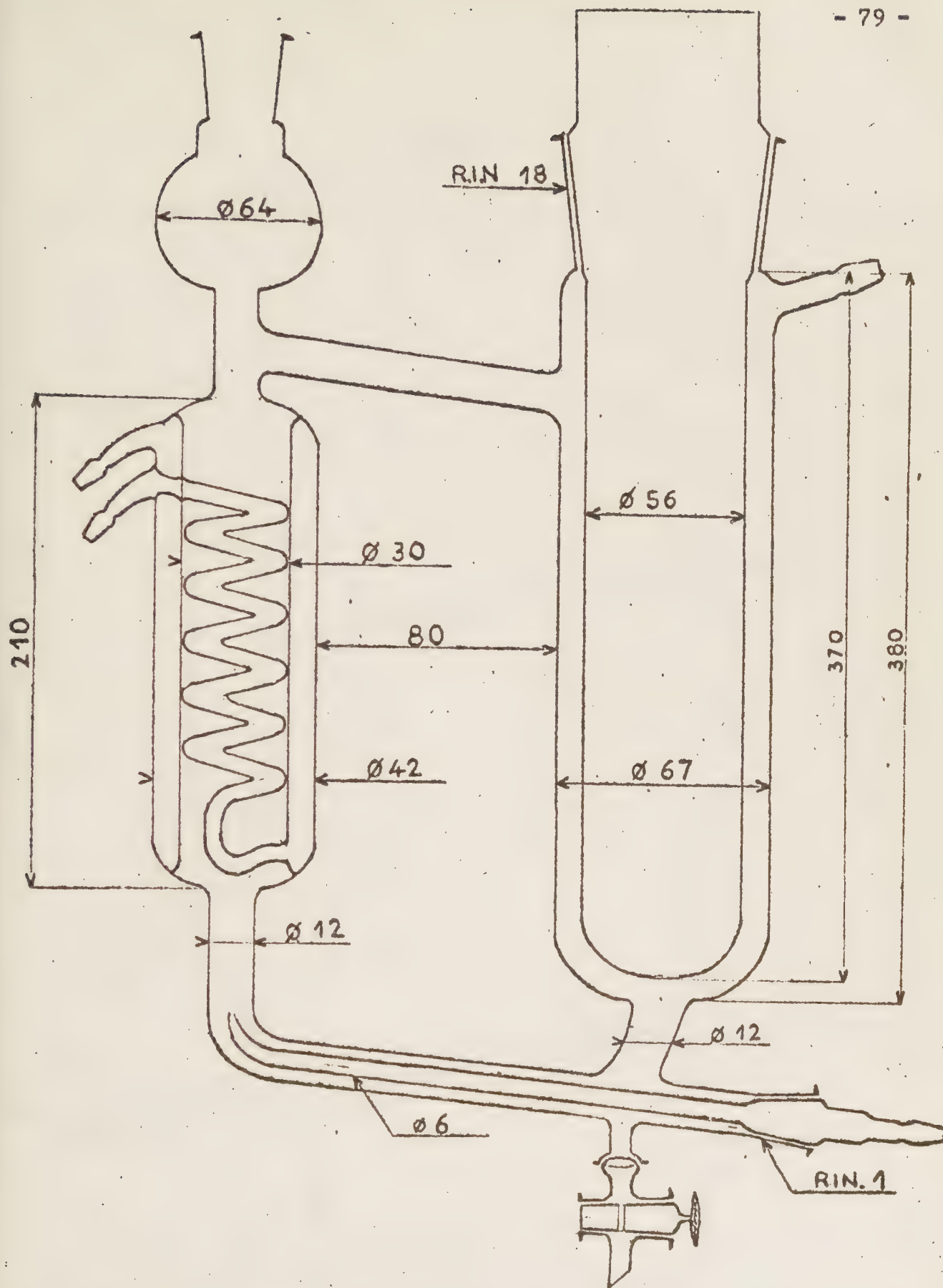
Elle donne un rayonnement pratiquement monochromatique à 589 nm. Elle est toutefois très encombrante.

- Les appareils de photoxydation sensibilisée.

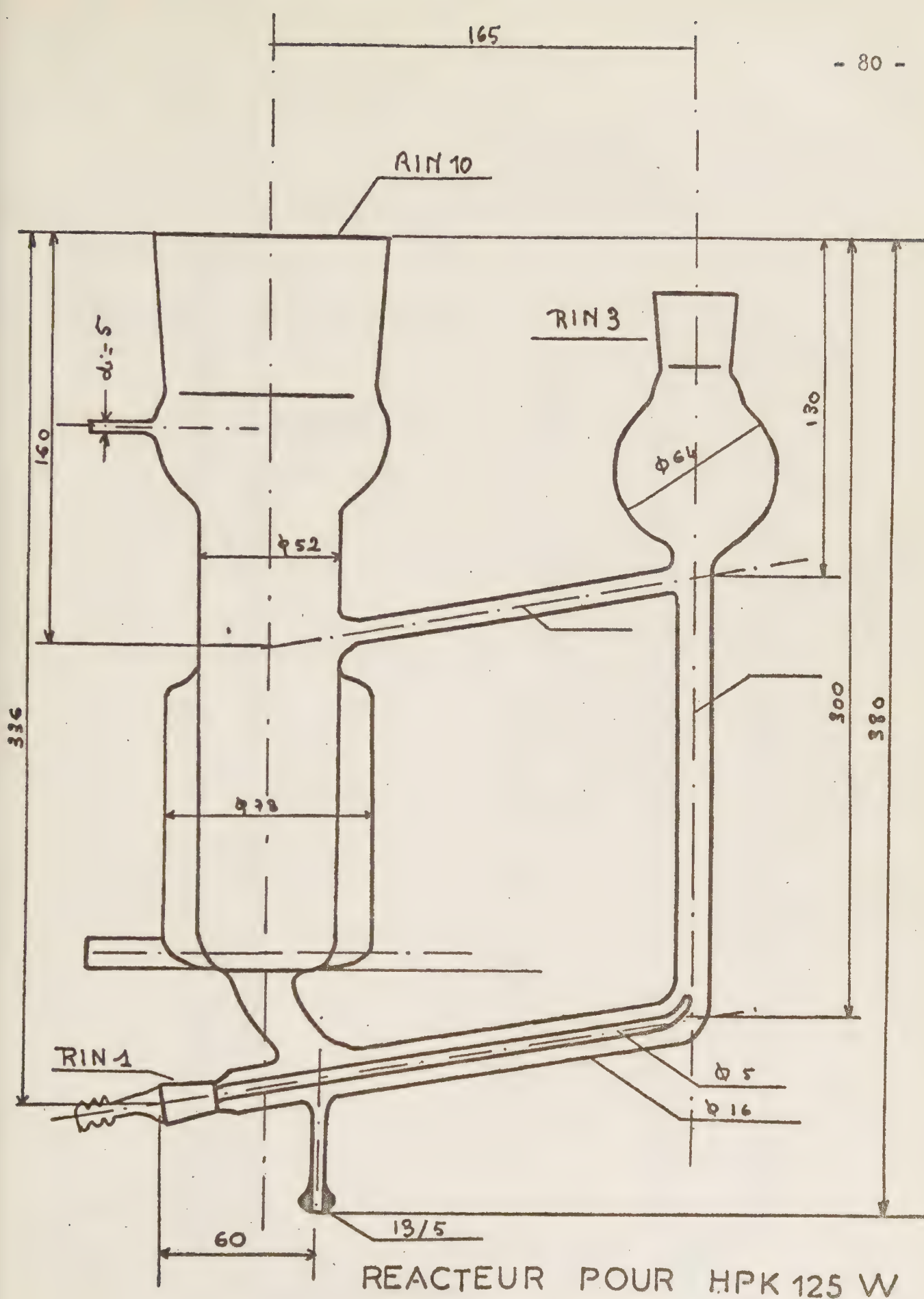
Nous avons modifié des appareils mis au point au M.P.I.K. (en particulier par E. KOCH) afin de les adapter à nos besoins propres. Nous voulions irradier de 200 à 300 cm³ de solution à des températures comprises entre -20° et l'ambiante en suivant l'évolution de la réaction par mesure de la quantité d'oxygène absorbée. Il fallait en outre assurer :

- un excellent mélange oxygène/solution
- une température stable à $\pm 0,5^\circ\text{C}$
- une bonne reproductibilité des expériences.

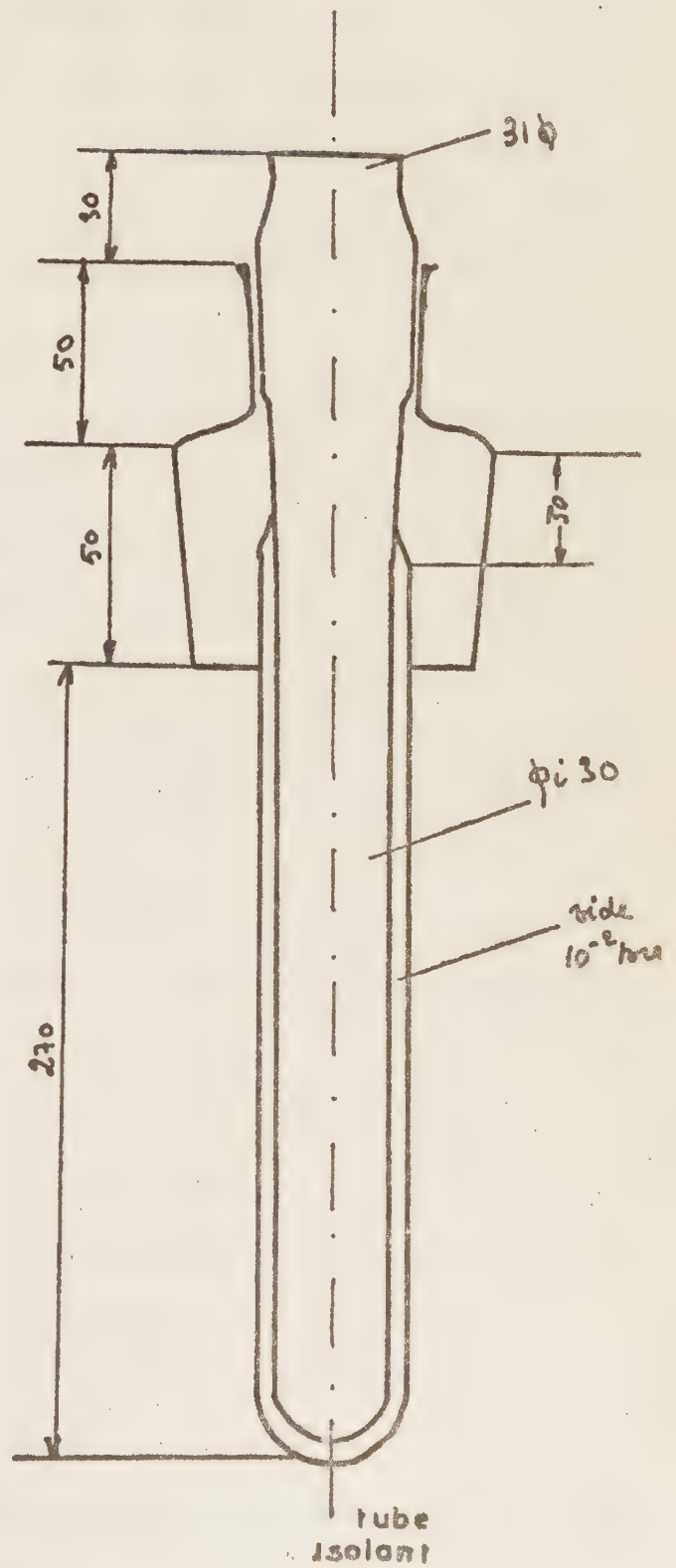
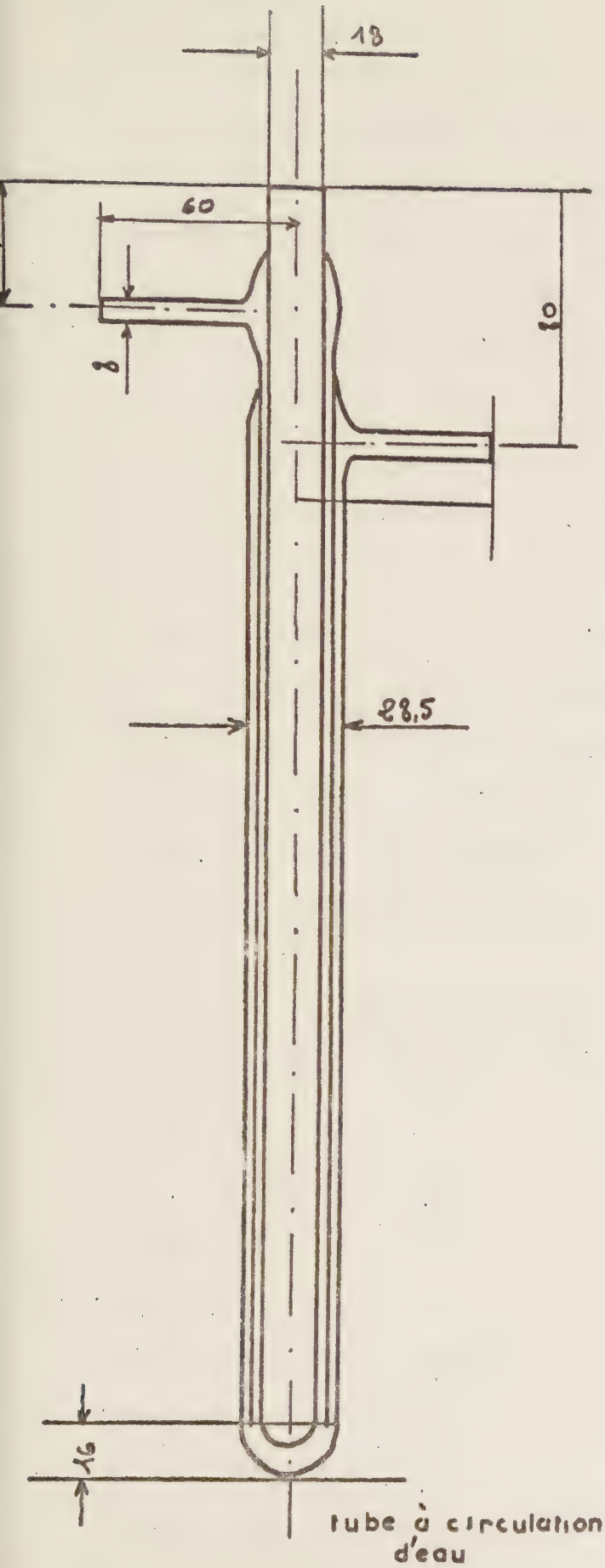
Un appareil est composé de trois unités :



Réacteur pour lampe OSRAM S.I.O. 60 W



REACTEUR POUR HPK 125 W



1° Le manostat : la quantité d'oxygène consommée est remplacée par une quantité égale d'eau qu'il est facile de mesurer.

L'absorption d'oxygène dans le système clos se traduit par une variation du niveau du liquide contenu dans le tube en U (m). Le relai (R2) met alors en marche la pompe (p2) (C. AUSTEN D.Y M.K 3) qui injecte une certaine quantité d'eau dans la burette (b).

La sensibilité du système est fonction du diamètre du tube en U (m) et de la tension imposée à (p2) que l'on peut faire varier au moyen du transformateur (t1).

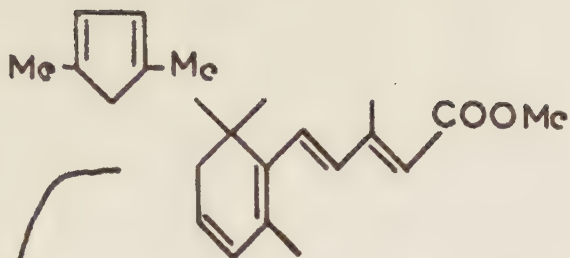
2° Le réacteur : nous avons du utiliser un réacteur pour chaque lampe en raison de leurs différences de dimension et de puissance. Dans les deux cas une pompe à membrane (C. AUSTEN CAPEX M.K. 1) fait circuler l'oxygène à travers la solution assurant ainsi un excellent contact solution/gaz, un constant renouvellement de la solution autour de la lampe, et une température uniforme. Le débit d'oxygène est réglé à l'aide du transformateur (t2) qui alimente la pompe (p3).

On élimine le liquide entraîné par le gaz au moyen de la garde (S) et les surpressions ou les dépressions excessives sont évitées par la soupape (v).

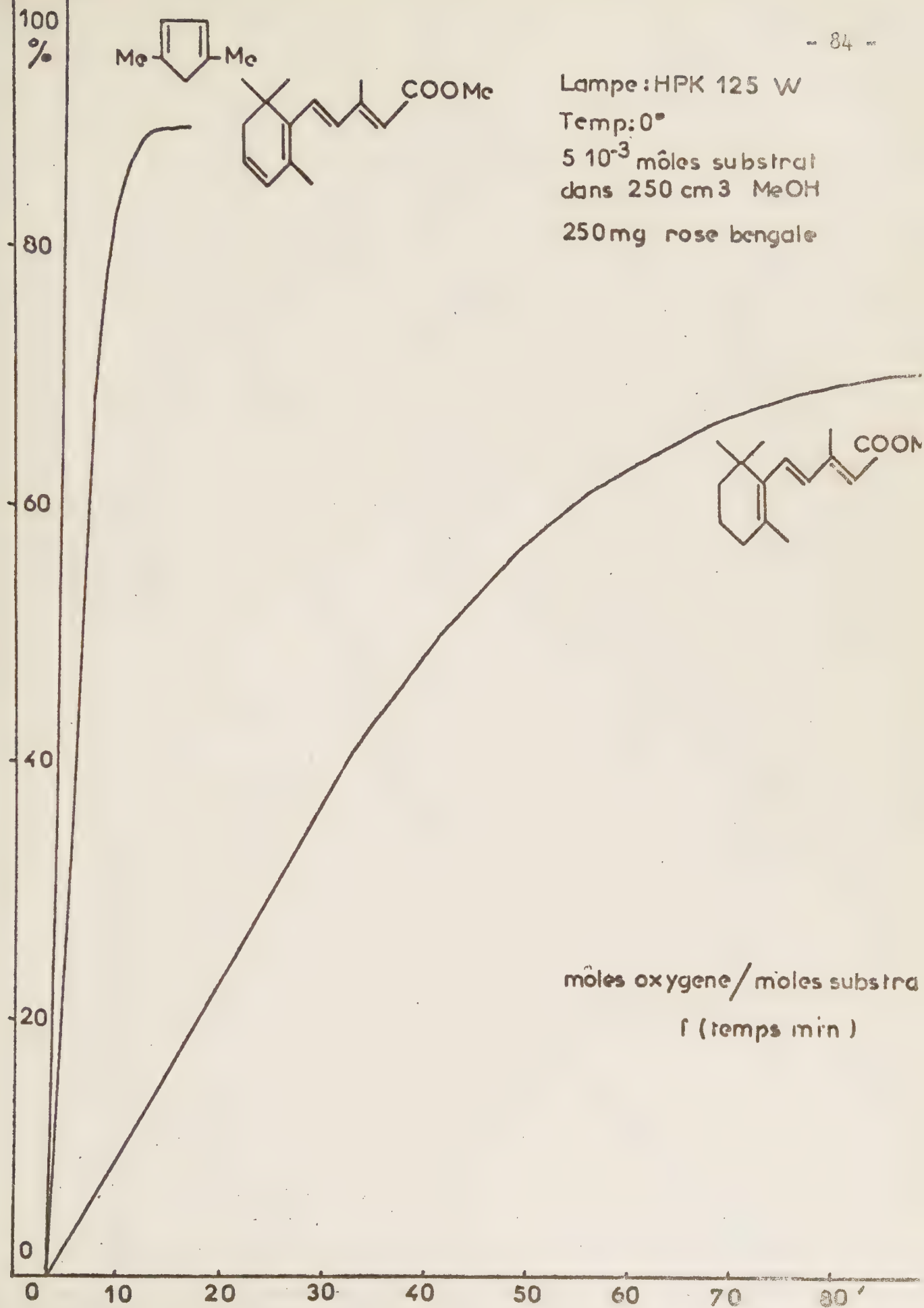
3° Le circuit de thermostatisation comprend un thermomètre à contact (Tc), un relai (R 1), une pompe rotative (p 1) et un réservoir d'alcool froid (r2). La régularité de la température est fonction de la puissance du réfrigérant et du débit de la pompe (p1) ; pratiquement on peut modifier la température de (r2) et le débit de (p1).

L'utilisation de la lampe HPK 125 nécessite la présence d'un second

circuit de réfrigération propre à la lampe. Ce circuit fermé comporte une réserve d'eau distillée, une pompe rotative et un réfrigérant à eau courante.



Lampe: HPK 125 W
 Temp: 0°
 5 10⁻³ moles substrat
 dans 250 cm³ MeOH
 250mg rose bengale



Lampe OSRAM SIO 60W

Temp 0°

10⁻² moles

350 cm³ MeOH

350 mg rose bengale

moles d'oxygene / moles de substrat

1

0,5



temps en
minutes

0

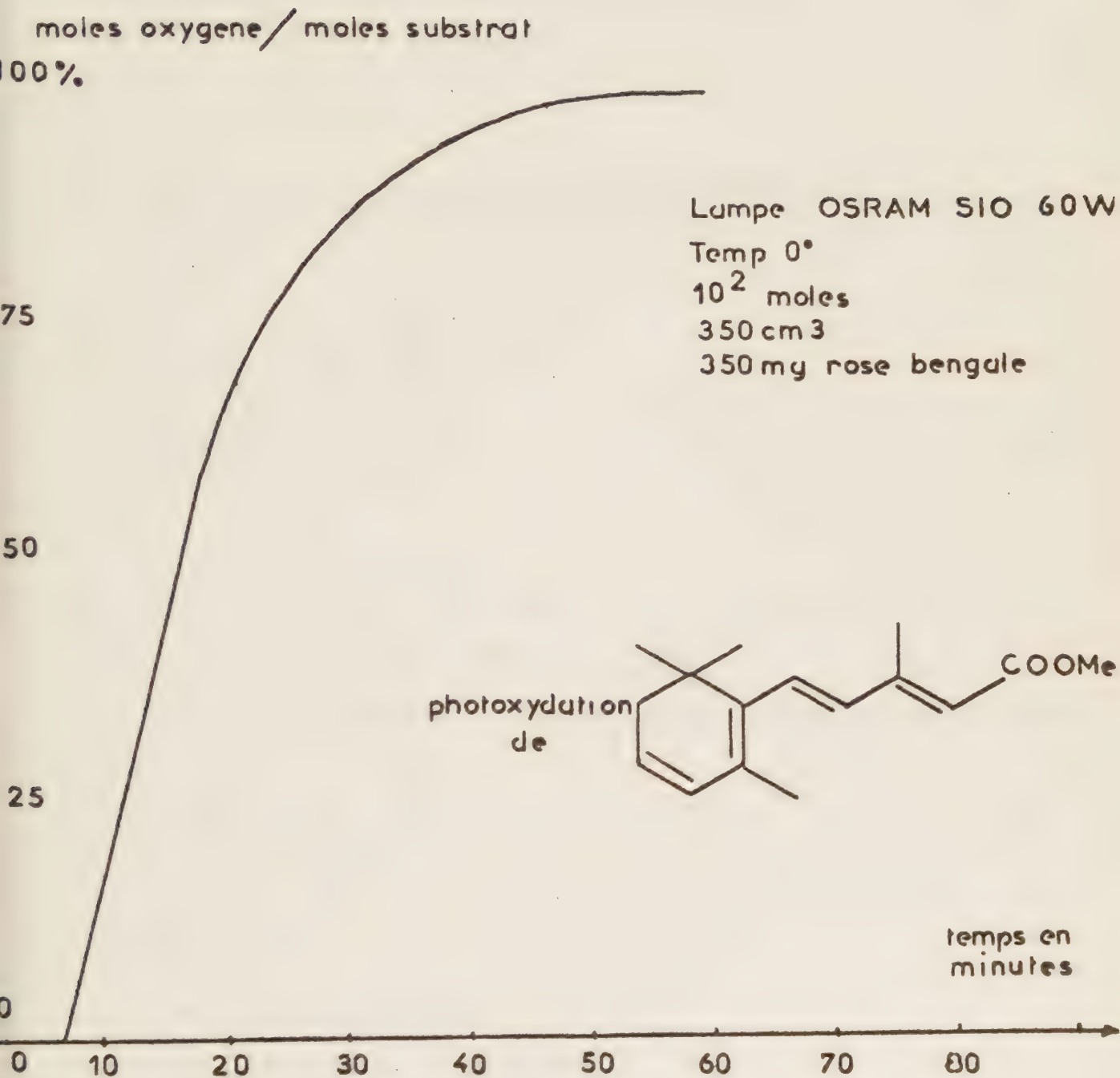
50

100

150

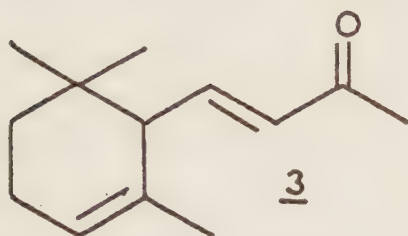
200

250



La photoxydation sensibilisée de composés apparentés aux α et β carotènes

A/ La β ionone, l' α ionone et le β cyclocitrylidène acétate de méthyle.

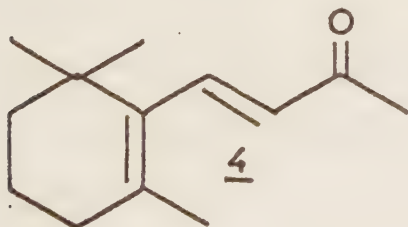


Produit SERLABO.

U.V. : λ max 228 nm $\epsilon = 13500$

I.R. : 1675, 1610, 1250, 980 cm^{-1} .

Une seule tache en C.C.M. (90 % heptane - 10 % méthyl éthyl cétone)



Produit SERLABO.

U.V. : λ max = 296 nm $\epsilon = 10000$

I.R. : 1675, 1610, 1365, 1250, 980 cm^{-1} .

Une seule tache en C.C.M. (90 % H. 10 % M.E.C.).

- Photoxydation sensibilisée de la β ionone 4.

On irradie à température ambiante avec un tube fluorescent de 20 W une solution de 3 g de β ionone dans 250 cm³ de méthanol anhydre, en présence de 50 mg Rose bengale et de 100 mg de NaOH, la solution étant traversée par un courant d'oxygène sec (80 cm³ min).

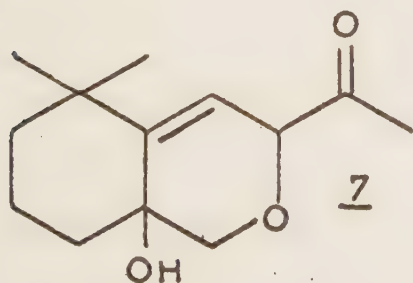
On arrête l'irradiation après 22 h.

Le méthanol est évaporé à froid et le résidu chromatographié sur gel de silice, Par chromatographie de 10 g de mélange sur 300 g de silice, on isole les fractions suivantes :

- Elution éther de pétrole-éther (95-5) : 4,8 g de β ionone 4.
- Elution éther de pétrole-éther (80-20) : 600 mg de 7.
- Elution éther de pétrole-éther (50-50) : 4 g de mélange à rechromatographier.
- Elution éther de pétrole-éther (30-70) : 300 mg de fraction E 17

La fraction éther de pétrole-éther (50-50) de la chromatographie précédente est rechromatographiée sur 150 g d'alumine neutre.

- Elution éther de pétrole-éther (80-20) : 1,7 g fraction B 11.
- Elution éther de pétrole-éther (20-80) : 400 mg fraction C (14 + 16)



F = 158-160°.

Analyse : $C_{13}H_{20}O_3$ Calc.% : C 69,91 H 8,99 O 21,40

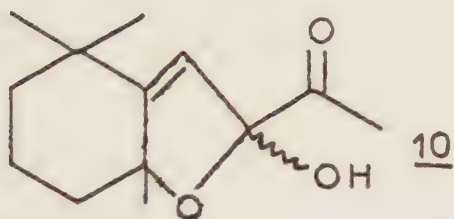
Tr. : 69,55 8,97 21,38

I.R. : 3560, 1705 cm^{-1} .

RMN : $(CH_3)_2$ en C_1 8,96 τ 9,03 τ ; CH_3 en C_9 7,73 τ ;

(CH_2-O) en C_5 6,40 τ 6,45 τ 6,58 τ 6,63 τ Jgem; = 2,5 Hz ;

H_7 et H_8 5,02 τ .



Analyse : $C_{13}H_{20}O_3$ Calc.% : C 69,91 H 8,99

Tr. : 69,35 8,63

UV : λ_{max} = 210 nm ϵ = 8000.

IR : 3570, 3380, 1715 cm^{-1} .

RMN : 1° Diastéréoisomère (60 %).

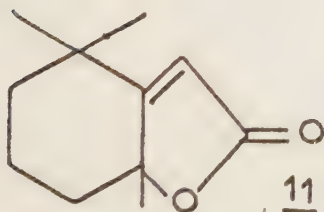
$(CH_3)_2$ en C_1 8,78 τ 8,82 τ ; CH_3 en C_5 8,42 τ ; CH_3 en C_9 7,74 τ ;

H_7 4,69 τ .

2° Diastéréoisomère (40 %)

$(CH_3)_2$ en C_1 8,78 τ 8,82 τ ; CH_3 en C_5 8,48 τ ; CH_3 en C_9 7,69 τ ;

H_7 4,64 τ .



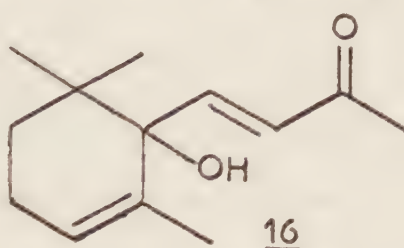
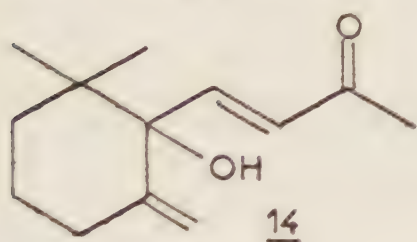
Analyse : $C_{11}H_{16}O_2$ Calc.% C 73,30 H 8,95 O 17,75

Tr. 73,07 9,10 17,52.

UV : $\lambda_{\max}$: 217 nm $\epsilon = 13000$.

IR : 1750, 1650, 1250, 1177, 1130, 1105, 1025, 940, 860 cm^{-1}

RMN : $(\text{CH}_3)_2$ en C_1 8,72 τ 8,76 τ ; CH_3 en C_5 8,43 τ ; H_7 4,33 τ .



Analyse : $\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{O}_2$ Calc.% : C 74,96 H 9,68 O 15,36

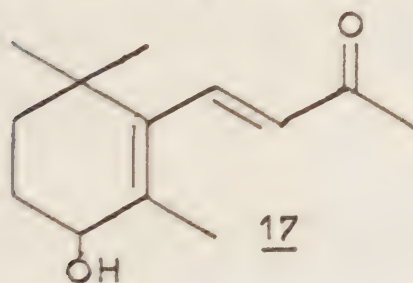
Tr. : 74,69 9,52 15,33

UV. $\lambda_{\max} = 231$ nm $\epsilon = 12000$.

IR : 3600, 3080, 1675, 1620, 980, 890 cm^{-1} .

RMN : 14 - $(\text{CH}_3)_2$ en C_1 9,08 τ ; CH_3 en C_9 7,72 τ ; méthène en C_5 5,06 τ ; H_7 3,38 τ 3,63 τ ; H_8 2,53 τ 2,79 τ $J_{7-8} = 16$ Hz.

RMN : 16 - $(\text{CH}_3)_2$ en C_1 9,08 τ ; CH_3 en C_5 8,40 τ 8,42 τ $J_{\text{al}} = 1,5$ Hz. CH_3 en C_9 7,72 τ ; H_4 quadruplet centré sur 4,40 τ $J_{\text{al}} = 1,5$ Hz ; H_7 3,49 τ 3,86 τ ; H_8 2,96 τ 3,22 τ $J_{7-8} = 16$ Hz.



Hydroxy 4 β ionone.

Analyse : $\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{O}_2$ Calc.% : C 74,96 H 9,68 O 15,36

Tr. : 74,87 9,62 15,84

UV : $\lambda_{\max} = 221$ nm $\epsilon = 7000$

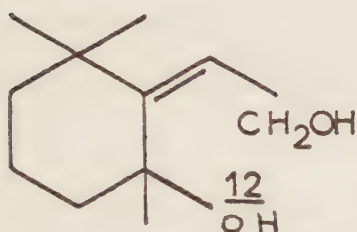
$\lambda_{\max} = 283$ nm $\epsilon = 7000$.

IR : 3260, 1675, 1620 cm^{-1} .

RMN : $(\text{CH}_3)_2$ en C_1 8,93 τ 8,97 τ ; CH_3 en C_5 8,17 τ ; CH_3 en C_9 7,72 τ ; H_4 6,01 τ ; H_8 2,63 τ 2,91 τ ; H_7 3,76 τ 4,03 τ
 $J_{7-8} = 16,5 \text{ Hz}$.

- Réduction de la γ -lactone 11 par LiAlH_4 .

La réduction dans l'éther anhydre à 0° de 11 par LiAlH_4 conduit au diol 12 cristallisé.



$F = 95^\circ$.

Analyse : $\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_2$ Calc.% : C 71,69 H 10,94 O 17,37
 Tr. 71,88 11,08 16,65

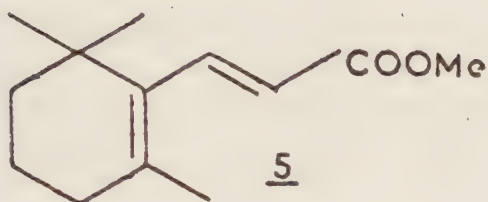
RMN : $(\text{CH}_3)_2$ en C_1 8,86 τ 8,92 τ ; CH_3 en C_5 8,60 τ ; H_2 en C_8 5,55 τ 5,66 τ $J_{7-8} = 5,5 \text{ Hz}$; H_7 triplet centré sur 4,42 τ
 $J_{7-8} = 5,5 \text{ Hz}$.

- Coupure basocatalysée de l'hémicétal 10.

150 mg de 10 dans 20 cm^3 d'une solution méthanolique de soude N/10 sont agités pendant 3 jours à température ambiante. On obtient 50 % de γ -lactone α - β -éthylénique dont tous les spectres sont superposables à ceux de la lactone 11.

- Photoxydation sensibilisée de l' α ionone 3.

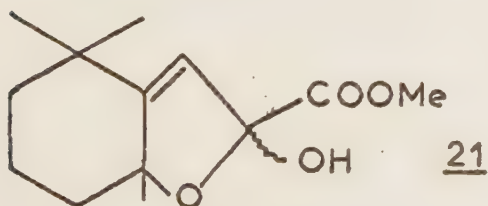
Elle est réalisée comme celle de 4, on obtient uniquement 17.



Il est préparé à partir de la β ionone selon la méthode de DE TRIBOLET et SCHINZ (147). (148).

- Photoxydation sensibilisée du β cyclocitrylidène acétate de méthyle 5.

On procède comme pour la β ionone. Les deux types de réarrangement basocatalysé ont été utilisés et c'est la méthode "in situ" qui a été préférée. Après chromatographie on isole, à côté de l'ester de départ (25 %), la γ -lactone $\alpha\beta$ -éthylénique 11 (5 %) rigoureusement identique à celle provenant de la β ionone le mélange d'hémicétals 21 (24 %) qui conduit par action de la soude N/10 à froid à la lactone 11, un mélange d'alcools 22 et 23 (17 % renfermant au moins 90 % de 22) provenant des hydroperoxydes correspondants.



Analyse $C_{13}H_{20}O_4$ Calc.% : C 64,98 H 8,39 O 26,63
65,12 8,31 26,39

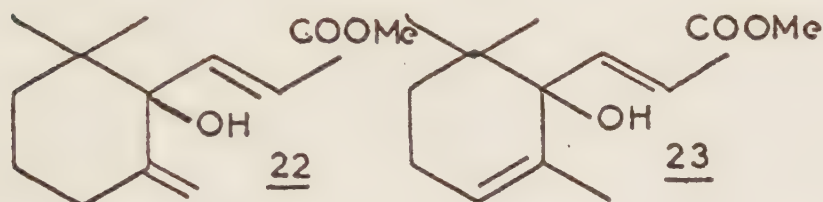
IR : 3500, 1725 cm^{-1} .

RMN : 1° diastéréoisomère 55 %.

$(CH_3)_2$ en C_1 8,87 τ ; CH_3 en C_5 8,48 τ ; OMe 6,23 τ ; H_7 4,57 τ

RMN : 2° diastéréoisomère 45 %.

$(CH_3)_2$ en C_1 8,80 τ ; CH_3 en C_5 8,57 τ ; OMe 6,23 τ ; H_7 4,73 τ



Analyse $C_{13}H_{20}O_3$ Calc.% : C 69,61 H 8,99 O 21,40
Tr. 69,45 8,79 21,88

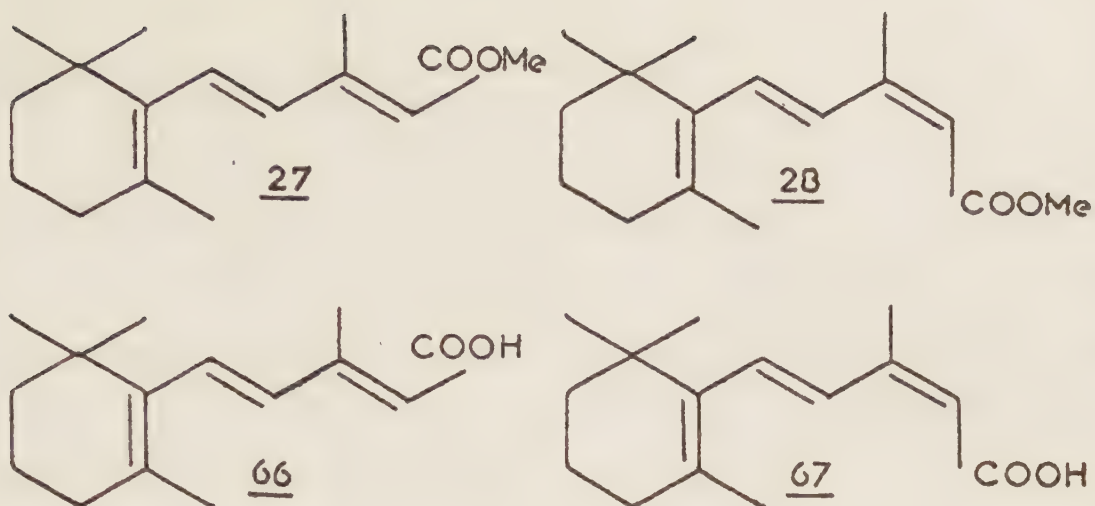
UV : λ_{max} = 216 nm ϵ = 14000.

IR : 3500, 3080, 1710, 1640, 1160, 980, 900 cm^{-1} .

RMN : 22 $(CH_3)_2$ en C_1 9,07 τ 9,09 τ ; OMe 6,27 τ ; méthène en C_5 5,12 τ ; H_7 3,17 τ 3,97 τ ; H_8 2,45 τ 2,71 τ J_{7-8} = 15,5 Hz.

RMN : 23 $(CH_3)_2$ en C_1 9,07 τ 9,09 τ ; CH_3 en C_5 8,42 τ ; OMe 6,27 τ ; H_7 3,61 τ ; H_8 2,71 τ 2,97 τ J_{7-8} = 15,5 Hz ; H_4 4,82 .

B/ Les β ionylidène acétates de méthyle et 3 méthoxy β ionylidène acétates de méthyle.



UV :

	$\lambda_{1\max}$	ϵ_1	$\lambda_{2\max}$	ϵ_2
<u>27</u>	258 nm	13500	304 nm	15000
<u>28</u>	258 nm	10700	312 nm	14200
<u>66</u>	260 nm	14200	295 nm	14500
<u>67</u>	258 nm	13700	310	17200

IR : CH, CH = CH trans.

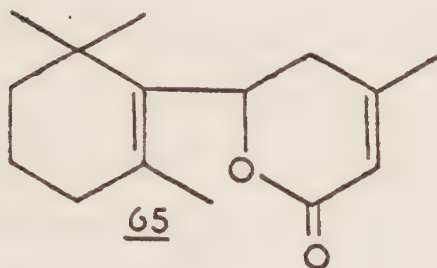
<u>27</u>	<u>28</u>	<u>66</u>	<u>67</u>
960 cm ⁻¹	975 cm ⁻¹	960 cm ⁻¹	975 cm ⁻¹

RMN :

	<u>27</u>	<u>28</u>	<u>66</u>	<u>67</u>
(CH ₃) ₂ ¹	8,97τ	8,94τ	8,97τ	8,94τ
CH ₃ ⁵	8,32τ	8,23τ	8,30τ	8,25τ
CH ₃ ⁹	7,66τ 7,68τ	7,94τ 7,96τ	7,66τ	7,92τ 7,94τ
H ₇	3,26τ 3,55τ	3,27τ 3,57τ	3,22τ 3,47τ	3,25τ 3,53τ
H ₈	3,81τ 4,10τ	2,17τ 2,47τ	3,76τ 4,03τ	2,22τ 2,49τ
J ₇₋₈	16,7 Hz	16,7 Hz	16 Hz	16 Hz
H ₁₀	4,26τ	4,34τ	4,23τ	4,35τ

Préparation sélective de 28.

Pour préparer sélectivement 28, on effectue une réaction de Réformassky entre 11 g de cyclocitral 64 et 16 g de γ bromosé-
nécioate d'éthyle, en présence de 4,7 g de zinc dans 26,4 g de
T.H.F. anhydre sous atmosphère d'azote. On obtient après acidi-
fication et chromatographie sur alumine (élution éther de pétrole
éther 90-10) la δ lactone 65 (4 grammes).



F = 78°C.

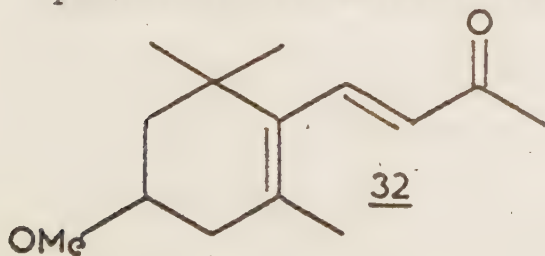
Analyse $C_{15}H_{22}O_{22}$	Calc. % :	C 76,88	H 9,46	O 13,66
	Tr.	76,75	9,23	13,83

UV : λ max = 230 nm ϵ = 12000.

IR : 1715, 1640 cm^{-1} .

RMN : $(CH_3)_2$ en C_1 8,89 τ 9,02 τ ; CH_3 en C_5 8,27 τ ; CH_3 en C_9
8,04 τ ; H_{10} 4,35 τ ; H_2 en 7 4,93 τ 5,01 τ 4,14 τ 5,22 τ .

On porte ensuite au reflux 1 heure sous azote 1,5
grammes de 65 dans 9 cm^3 de EtOH avec 0,4 grammes de EtONa.
On évapore l'alcool sous vide, neutralise avec PO_4H_3 10 % et
purifie de la manière habituelle. On obtient 95 % de 28.



On agite pendant 24 h 10 g de déhydro β ionone dans 180 cm³ de méthanol en présence de 8 cm³ d'acide sulfurique à température ambiante. On neutralise, dilue, extrait à l'éther, lave les extraits à l'eau, sèche sur sulfate de sodium et chromatographie sur 500 g de silice ; élution 20 % Ether, 80 % éther de pétrole; on obtient 10 g de méthoxy β ionone.

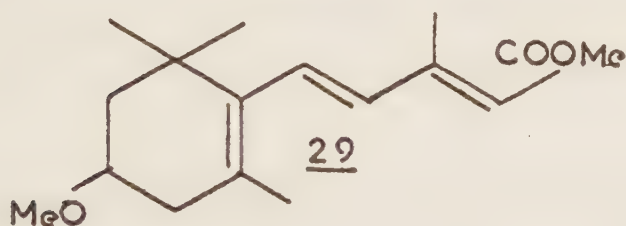
Analyse C₁₄H₂₅O Calc. % : C 74,95 H 10,78
Tr. : 75,11 10,84

UV : λ max = 293 nm ϵ = 7400.

λ max = 220 nm ϵ = 5200.

IR : 1668, 1600, 1090, 980, 975 cm⁻¹.

NMR : (CH₃)₂ en C₁ 8,88 τ ; CH₃ en C₅ 8,23 τ ; CH₃ en C₉ 7,72 τ ; OMe 6,63 τ ; H₈ 3,77 τ 4,03 τ ; H₇ 2,64 τ 2,90 τ ; J₇₋₈ 15,6 Hz.



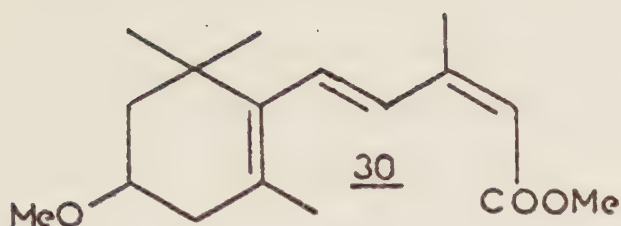
Analyse C₁₇H₂₆O₃ Calc. % : C 73,34 H 9,41 O 17,24
Tr. : 72,92 9,29 17,62

UV : λ max = 305 nm ϵ = 8900

λ max = 255 nm ϵ = 7500

IR : 1715, 1610, 1230, 1155, 1085, 980 cm⁻¹.

NMR : (CH₃)₂ en C₁ 8,92 τ ; CH₃ en C₅ 8,27 τ ; CH₃ en C₉ 7,63 τ ; 7,66 τ J_{al} = 1,2 Hz ; OMe en C₃ 6,62 τ ; OMe (ester) 6,27 τ ; H₁₀ quartet centré sur 4,23 τ J_{al} = 1,2 Hz ; H₈ 3,79 τ 4,06 τ ; H₇ 3,29 τ 3,56 τ J₇₋₈ = 16 Hz.



Analyse $C_{17}H_{26}O_3$ Calc.% : C 73,34 H 9,41 O 17,24
 Tr. : 73,35 9,18 17,59

UV : $\lambda_{\max} = 299 \text{ nm}$ $\epsilon = 10200$

$\lambda_{\max} = 255 \text{ nm}$ $\epsilon = 9400$

IR : 1715, 1605, 1155, 1090, 963 cm^{-1} .

N.M.R. $(CH_3)_2$ en C_1 8,98 τ ; CH_3 en C_5 8,20 τ ; CH_3 en C_9
 7,93 τ 7,96 τ $J_{a1} = 1,2 \text{ Hz}$; OMe en C_3 6,62 τ ; OMe (ester) 6,31 τ
 H_{10} quartet centré sur 4,33 τ $J_{a1} = 1,2 \text{ Hz}$; H_7 3,32 τ 3,60 τ :
 H_8 2,18 τ 2,46 τ $J_{7-8} = 16,5 \text{ Hz}$.

Photoxydation des esters méthyliques 27, 28, 29, 30.

La technique générale consiste à dissoudre 2 grammes d'ester avec 350 mg de rose bengale (tetrachloro - t traiodo-fluoresce ne) dans 350 cm^3 de méthanol anhydre. On irradie au moyen d'une lampe à vapeur de sodium OSRAM SIO 60 W. La température est stabilisée à 0  par circulation d'alcool à -25 C. On suit la consommation d'oxygène en fonction du temps, on arrête la photoxydation au bout de trois heures, 70 à 90 % de l'ester étant déjà photoxydé. On fait ensuite descendre la température du mélange à -20 C et on ajoute 2 grammes de tri-

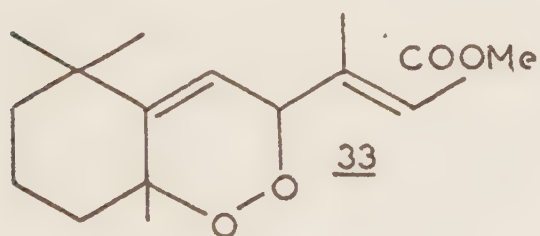
phényl phosphine, on laisse reposer pendant 4 heures à -5°C , on évapore le méthanol à froid et on chromatographie successivement plusieurs fois sur silice en évitant de trop chauffer en évaporant les solvants d'élution.

- Elution 50 % éther de pétrole 50 % benzène ; on obtient la triphényl phosphine non oxydée et le produit de départ n'ayant pas réagi.

- Elution 10 % éther, 90 % éther de pétrole ; on obtient de 40 à 50 % de peroxyde exocyclique A.

- Elution 30 % éther, 70 % éther de pétrole ; on obtient de 20 à 30 % d'alcool méthénique B.

- Elution 50 % éther, 50 % éther de pétrole ; on obtient de 5 à 10 % d'alcool allénique C.

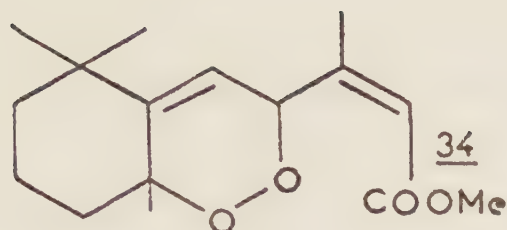


Analyse	$\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{O}_4$	Calc. %	: C 68,54	H 8,63	O 22,83
		Tr	: 68,11	8,23	22,21

UV : $\lambda_{\text{max}} = 214 \text{ nm}$ $\epsilon = 14100$

IR : 1720, 1655, 1220, 1153, 1087, 1035, 854 cm^{-1} .

NMR : $(\text{CH}_3)_2$ en C_1 8,83 τ 8,87 τ ; CH_3 en C_5 8,43 τ ; CH_3 en C_9 7,76 τ 7,79 τ $J_{\text{al}} = 1,2 \text{ Hz}$; OMe 6,32 τ ; H_8 5,36 τ 5,43 τ ; H_7 4,33 τ 4,40 τ $J_{7-8} = 4,2 \text{ Hz}$; H_{10} quartet centré sur 4,14 τ $J_{\text{al}} = 1,2 \text{ Hz}$.

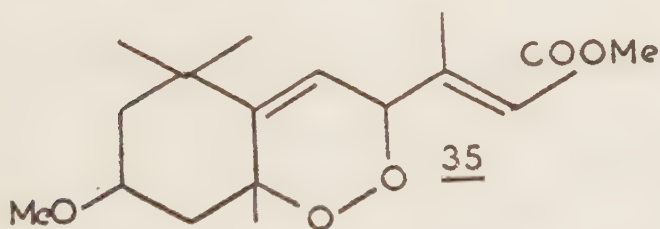


Analyse $C_{16}H_{24}O_4$ Calc.% : C 68,54 H 8,63 O 22,83
Tr. 68,39 8,78 22,74

UV : $\lambda_{max} = 222 \text{ nm}$ $\epsilon = 13200$

IR : 1720, 1630, 1220, 1150, 1080, 1040, 873, 850 cm^{-1}

NMR : $(CH_3)_2$ en C_1 8,88 τ ; CH_3 en C_5 8,41 τ ; CH_3 en C_9 7,93 τ 7,96 τ Jal = 1,5 Hz ; OMe 6,32 τ ; H_7 4,42 τ 4,49 τ ; H_8 3,75 τ 3,82 τ $J_{7-8} = 4,2 \text{ Hz}$; H_{10} quartet centré sur 4,32 τ Jal = 1,5 Hz.

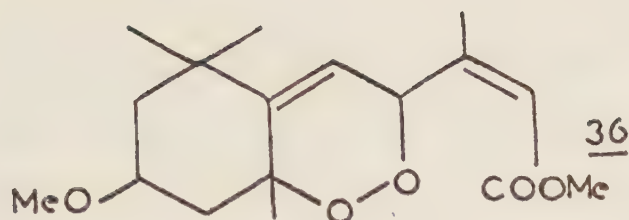


Analyse $C_{17}H_{26}O_5$ Calc.% : C 65,80 H 8,39 O 25,81
Tr. 65,64 8,36 26,04

UV : $\lambda_{max} = 218 \text{ nm}$ $\epsilon = 15500$

IR : 1715, 1633, 1203, 1155, 1090, 1040 cm^{-1} .

NMR : $(CH_3)_2$ en C_1 8,72 τ 8,84 τ ; CH_3 en C_5 8,28 τ ; CH_3 en C_9 7,75 τ 7,78 τ Jal = 1,5 Hz ; OMe en C_3 6,58 τ ; OMe (ester) 6,31 τ ; H_8 5,30 τ 5,37 τ ; H_7 4,34 τ 4,41 τ $J_{7-8} = 4,2 \text{ Hz}$; H_{10} quartet centré sur 4,11 τ Jal = 1,5 Hz.



Analyse $C_{17}H_{26}O_5$ Calc.% : C 65,80 H 8,39 O 25,81

Tr. 66,07 8,42 25,65

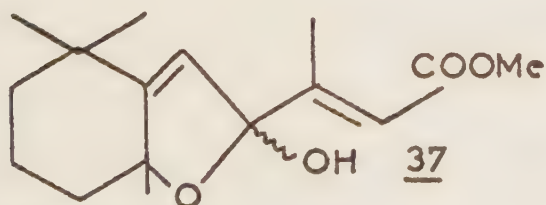
UV : λ max = 218 nm ϵ = 15000

IR : 1720, 1630, 1220, 1150, 1080, 1040 cm^{-1}

NMR : $(CH_3)_2$ en C_1 8,73 τ 8,98 τ ; CH_3 en C_5 8,29 τ ; CH_3 en C_9 7,95 τ 7,97 τ Jal = 1,3 Hz ; OMe en C_3 6,57 τ ; OMe (ester) 6,31 τ H_7 4,39 τ 4,46 τ ; H_8 3,74 τ 3,81 τ J_{7-8} = 4,2 Hz ; H_{10} quartet centré sur 4,32 τ Jal = 1,3 Hz.

Transposition basique des peroxydes 33 et 34.

Les peroxydes 33 et 34 sont laissés sur une colonne d'alumine pendant deux heures, on élue ensuite à l'éther, le rendement en produit réarrangé est supérieur à 90 %.



On a un mélange de deux diastéréoisomères dans les proportions 37a, 37b 60-40.

Analyse $C_{16}H_{24}O_4$ Calc.% : C 68,54 H 8,63 O 22,83
Tr. 69,00 8,42 22,23

UV : $\lambda_{max} = 228 \text{ nm}$ $\epsilon = 14800$.

IR : 3600, 3415, 1720, 1650, 1210, 1160, 1020, 990, 880 cm^{-1} .

NMR : 37a - $(CH_3)_2$ en C_1 8,87 τ 8,91 τ ; CH_3 en C_5 8,58 τ ;
 CH_3 en C_9 7,81 τ 7,83 τ Jal = 1,2 Hz ; OMe 6,31 τ ; H_7 4,64 τ ;
 H_{10} quartet centré sur 3,74 τ Jal = 1,2 Hz.

37b - $(CH_3)_2$ en C_1 8,80 τ 8,87 τ ; CH_3 en C_5 8,63 τ ;
 CH_3 en C_9 7,77 τ 7,79 τ Jal = 1,2 Hz ; OMe 6,31 τ ; H_7 4,60 τ ;
 H_{10} quartet centré sur 3,82 τ Jal = 1,2 Hz.



Le mélange de diastéréoisomères est ici dans les proportions 38a,
38b, 80-20.

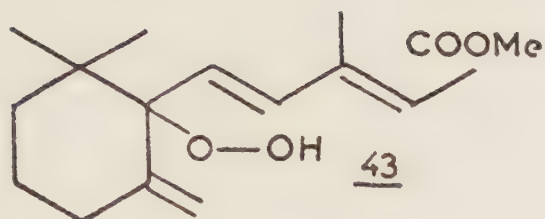
Analyse $C_{15}H_{20}O_3$ Calc.% : C 72,55 H 8,12 O 19,33
Tr. 72,12 8,19 19,49

UV : $\lambda_{max} = 210 \text{ nm}$ $\epsilon = 17300$

IR : 1760, 1650, 1260, 1250, 1220, 1090, 1030, 922, 910, 883,
854 cm^{-1} .

NMR : 14a $(CH_3)_2$ en C_1 8,84 τ ; CH_3 en C_5 8,45 τ ; CH_3 en C_9
8,05 τ 8,09 τ Jal = 1,5 Hz ; H_7 4,83 τ ; H_{10} quartet centré
sur 4,19 τ Jal = 1,5 Hz.

14b $(CH_3)_2$ en C_1 8,80 τ ; CH_3 en C_5 8,51 τ ; CH_3 en C_9
8,03 τ 8,05 τ Jal = 1,5 Hz ; H_7 4,90 τ ; H_{10} quartet centré sur
4,19 τ Jal = 1,5 Hz.



UV : $\lambda_{\max} = 263 \text{ nm}$ $\epsilon = 15000$

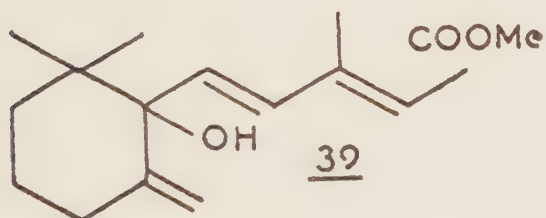
IR : 3540, 3420, 3100, 1720, 1615, 1250, 1160, 1040, 982 cm^{-1}

NMR : $(\text{CH}_3)_2$ en C₁ 9,08 τ 9,16 τ ; CH₃ en C₉ 7,65 τ 7,67 τ

Jal = 1,5 Hz : OMe 6,28 τ ; Hz en C₅ 4,82 τ 5,05 τ ;

H₁₀ quartet centré sur 4,11 τ Jal = 1,5 Hz ; H₇ et 8 3,25 τ

3,53 τ 3,62 τ 3,90 τ J₇₋₈ = 16,8 Hz ; OOH 1,83 τ (120 mg dans 0,5 cm^3 de CDCl_3)



Analyse C₁₆H₂₄O₃ Calc.% : C 72,69 H 9,15 O 18,16

Tr. 72,92 9,09 17,83

UV : $\lambda_{\max} = 267 \text{ nm}$ $\epsilon = 17650$

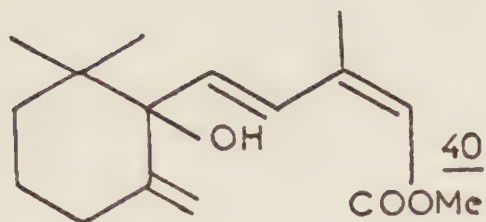
IR : 3585, 3080, 1715, 1620, 1230, 1160, 1045, 973, 900, 878 cm^{-1}

NMR : $(\text{CH}_3)_2$ en C₁ 9,08 τ 9,10 τ ; CH₃ en C₉ 7,67 τ 7,70 τ

Jal = 1,2 Hz ; OMe 6,29 τ ; H₂ en C₅ 5,11 τ ; H₁₀ quartet centré

sur 4,18 τ Jal = 1,2 Hz ; H₇ et 8 3,21 τ 3,47 τ 3,49 τ 3,75 τ

J₇₋₈ = 15,6 Hz.



Analyse $C_{16}H_{24}O_3$ Calc. % : C 72,69 H 9,15 O 18,16
Tr. 72,28 9,14 18,37

UV : λ max = 268 nm ϵ = 14500

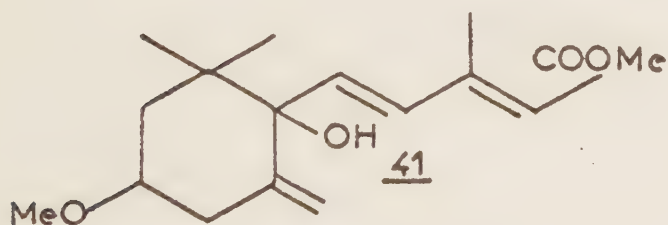
IR : 3580, 3480, 1710, 1625, 1590, 1220, 1145, 1043, 978, 898 cm^{-1}

NMR : $(CH_3)_2$ en C_1 9,08 τ ; CH_3 en C_9 7,95 τ 7,98 τ

J_{al} = 1,5 Hz ; OMe 6,32 τ ; H_2 en C_5 5,07 τ J vic = 1,2 Hz ;

H_{10} quartet centré sur 4,32 τ J_{al} = 1,5 Hz ; H_7 3,31 τ 3,57 τ ;

H_8 2,03 τ 2,29 τ J_{7-8} = 15,6 Hz.



Analyse $C_{17}H_{26}O_4$ Calc. % : C 69,40 H 8,84 O 21,78
Tr. 68,93 9,05 21,86

UV : λ max = 262 nm ϵ = 16100

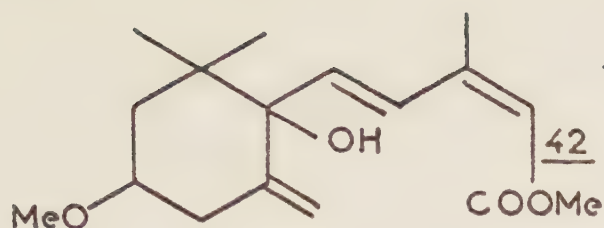
IR : 3580, 3080, 1710, 1615, 1228, 1190, 1145, 1090, 860 cm^{-1} .

NMR : $(CH_3)_2$ en C_1 9,07 τ 9,10 τ ; CH_3 en C_9 7,66 τ 7,69 τ

J_{al} = 1,4 Hz ; OMe en C_3 6,66 τ ; OMe (ester) 6,31 τ ; H_2 en C_5

5,02 τ 5,17 τ ; H_{10} quartet centré sur 4,18 τ J_{al} = 1,4 Hz ;

H_7 H_8 3,52 τ .

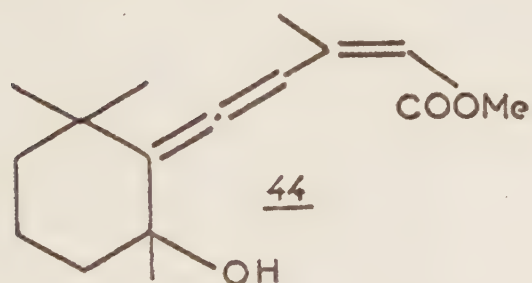


Analyse $C_{17}H_{26}O_4$ Calc.% : C 69,40 H 8,84 O 21,78
Tr. 68,75 8,91 22,07

UV : $\lambda_{\max} = 262 \text{ nm}$ $\epsilon = 17200$

IR : 3570, 3080, 1700, 1630, 1580, 1220, 1155, 1090, 890 cm^{-1} .

NMR : $(CH_3)_2$ en C_1 9,07 τ ; CH_3 en C_9 7,93 τ 7,96 τ Jal = 1,5 Hz ;
OMe en C_3 6,56 τ ; OMe (ester) 6,32 τ ; H_2 en C_5 5,02 τ , 5,18 τ ;
 H_{10} quartet centré sur 4,30 τ Jal = 1,5 Hz ; H_7 3,44 τ 3,71 τ ;
 H_8 1,99 τ 2,26 τ $J_{7-8} = 16,2 \text{ Hz}$.

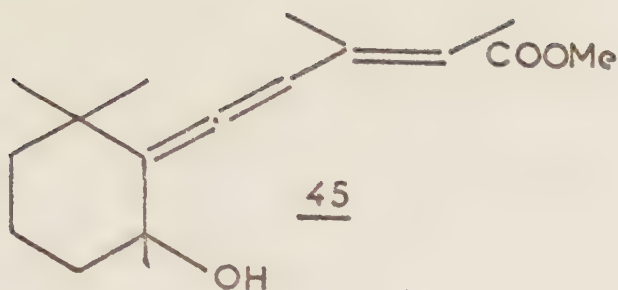


Analyse $C_{16}H_{24}O_3$ Calc.% : C 72,69 H 9,15 O 18,16
Tr. 72,75 9,24 18,20

UV : $\lambda_{\max} = 269 \text{ nm}$ $\epsilon = 16800$

IR : 3580, 1930, 1720, 1610, 1220, 1155, 1042, 910, 870 cm^{-1} .

NMR : $(CH_3)_2$ en C_1 8,97 τ 8,69 τ ; CH_3 en C_5 8,69 τ ;
 CH_3 en C_9 7,75 τ 7,78 τ Jal = 1,5 Hz ; OMe 6,31 τ ; H_{10} quartet
centré sur 4,26 τ Jal = 1,5 Hz ; H_8 3,96 τ .

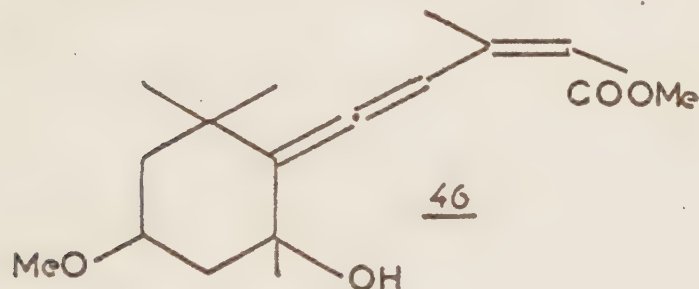


Analyse $C_{16}H_{24}O_3$ Calc.% : C 72,69 H 9,15 O 18,16
Tr. 72,66 8,76 18,17

UV : $\lambda_{\max} = 270 \text{ nm}$ $\epsilon = 17100$

IR : 3580, 1930, 1715, 1615, 1240, 1180, 1047, 913 cm^{-1} .

NMR : $(CH_3)_2$ en C_1 8,69 τ 8,94 τ ; CH_3 en C_5 8,65 τ ; CH_3 en C_9 8,02 τ 8,05 τ Jal = 1,5 Hz ; OMe 6,29 τ ; H_{10} quartet centré sur 4,35 τ Jal = 1,5 Hz ; H_8 2,41 τ .

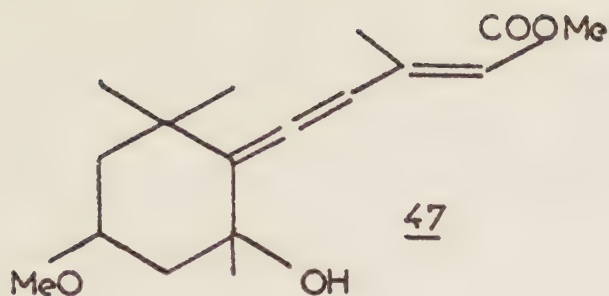


Analyse $C_{17}H_{26}O_4$ Calc.% : C 69,40 H 8,84 O 21,78
Tr. 68,97 8,98 22,34

UV : $\lambda_{\max} = 268 \text{ nm}$ $\epsilon = 17600$

IR : 3590, 1930, 1715, 1620, 1200, 1145, 1087, 870 cm^{-1} .

NMR : $(CH_3)_2$ en C_1 8,67 τ 8,96 τ ; CH_3 en C_5 8,64 τ ; CH_3 en C_9 7,80 τ 7,83 τ Jal = 1,7 Hz ; OMe en C_3 6,67 τ ; OMe (ester) 6,36 τ ; H_{10} quartet centré sur 4,33 τ Jal = 1,7 Hz ; H_8 3,99 τ



Analyse $C_{17}H_{26}O_4$ Calc.% : C 69,40 H 8,84 O 21,78
Tr. 69,10 8,03 21,93

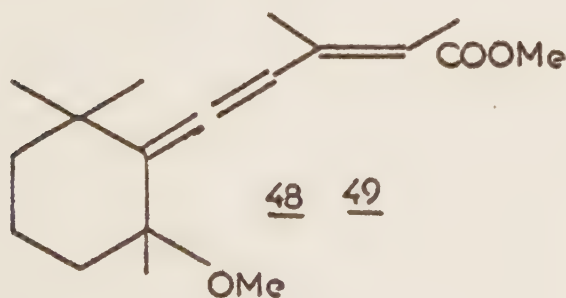
UV : $\lambda_{max} = 268 \text{ nm}$ $\epsilon = 16600$

IR : 3580, 1925, 1710, 1620, 1220, 1140, 990, 840 cm^{-1}

NMR : $(CH_3)_2$ en C_1 8,67 τ 8,94 τ ; CH_3 en C_5 8,67 τ ; CH_3 en C_9 8,07 τ 8,10 τ Jal = 1,7 Hz ; OMe en C_3 6,68 τ ; OMe (ester) 6,37 τ ; H_{10} quartet centré sur 4,43 τ Jal = 1,7 Hz ; H_8 2,50

Méthoxylation de 45.

On met 500 mg de 45 dans 50 cm^3 de méthanol à 1 % d'acide sulfurique. Au bout d'une demi-heure on neutralise, dilue, extrait et traite de la manière habituelle. On chromatographie sur silice (10 % éther - 90 % éther de pétrole). On obtient 400 mg de 48 et 49. Si on laisse la réaction se poursuivre plus longtemps, on obtient 50.



Analyse $C_{17}H_{26}O_3$ Calc.% : C 73,34 H 9,41 O 17,24

Tr: 73,32 9,38 17,31

UV : $\lambda_{max} = 271 \text{ nm}$ $\epsilon = 20800$

IR : 1930, 1715, 1610, 1230, 1155, 1080, 1050 cm^{-1} .

NMR: a) $(CH_3)_2$ en C_1 8,83 τ 9,00 τ ; CH_3 en C_5 8,79 τ ;

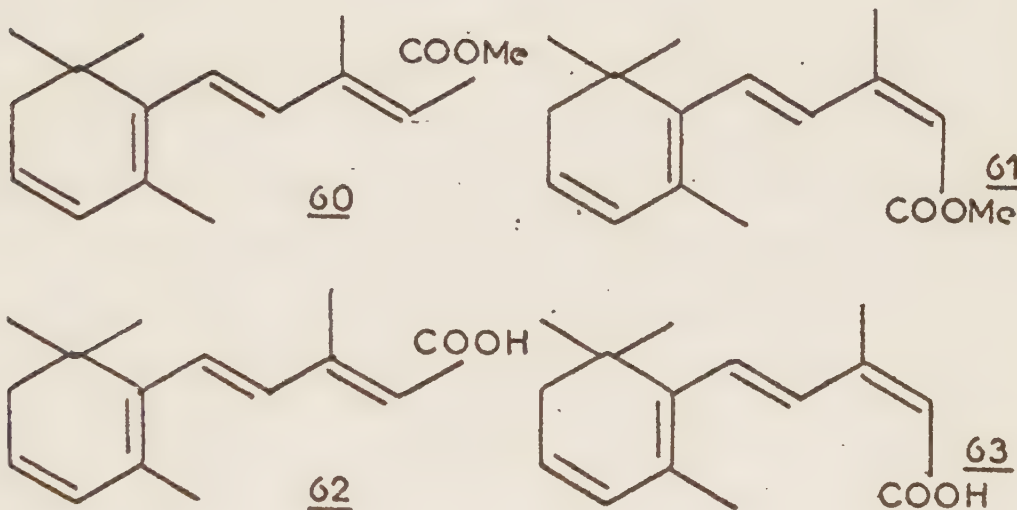
CH_3 en C_9 7,99 τ 8,02 τ Jal = 2 Hz ; OMe en C_5 6,94 τ ;

OMe (ester) 6,32 τ ; H_{10} quartet centré sur 4,38 τ ; Jal = 2 Hz ; H_8 2,42 τ .

b) $(CH_3)_2$ en C_1 8,83 τ 9,00 τ ; CH_3 en C_5 8,75 τ ; CH_3 en C_9 8,10 τ 8,13 τ Jal = 2 Hz ; OMe en C_5 6,89 τ ; OMe (ester) 6,32 τ ; H_{10} quartet centré sur 4,38 τ Jal = 2 Hz ; H_8 2,42 τ .

La photoxydation sensibilisée de composés apparentés
au déhydro β carotène.

Les déhydro β ionylidène acétates de méthyle.



Ils sont préparés à partir de 66 et 67 en utilisant la méthode
de ISLER (126).

UV :

	$\lambda_{1\max}$	ϵ	$\lambda_{2\max}$	ϵ
<u>62</u>	259 nm	9100	343 nm	12000
<u>63</u>	256 nm	8200	347 nm	12400
<u>60</u>	259 nm	8600	343 nm	12000
<u>61</u>	259 nm	7100	353 nm	11600

RMN.

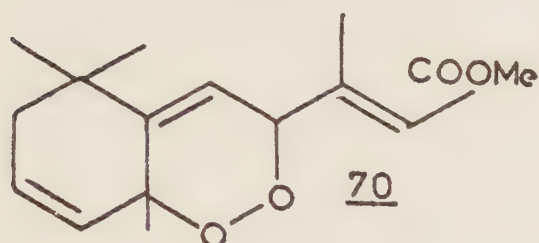
	<u>62</u>	<u>63</u>	<u>61</u>	<u>62</u>
$(\text{CH}_3)_2$ 1	8,94 τ	8,92 τ	8,98 τ	8,98 τ
CH_3 5	8,14 τ	8,09 τ	8,16 τ	8,08 τ
CH_3 9	7,62 τ 7,65 τ	7,90 τ 7,92 τ	7,63 τ 7,66 τ	7,93 τ 7,96 τ
H_7	3,20 τ 3,46 τ	3,24 τ 3,51 τ	3,25 τ 3,52 τ	2,03 τ 2,29 τ
H_8	3,64 τ 3,90 τ	2,07 τ 2,34 τ	3,68 τ 3,94 τ	3,28 τ 3,54 τ
J_{7-8}	15,6 Hz	16,2 Hz	15,6 Hz	16 Hz
H_{10}	4,17 τ	4,33 τ	4,17 τ	4,36 τ
H_3H_4	4,17 τ	4,16 τ	4,20 τ	4,17 τ

La photoxydation sensibilisée des déhydro β ionylidène acétates de méthyle.

2 grammes d'ester 60 ou 61 sont dissous avec 350 mg de rose bengale (tétrachloro-tétraiodofluoresceine) dans 350 cm³ de méthanol anhydre. On irradie au moyen d'une lampe Philips HPK 125 W à 0°. La consommation d'oxygène est suivie en fonction du temps ; au bout d'un quart d'heure, la réaction est achevée, l'absorption d'oxygène étant de 155 cm³.

Les produits de la photoxydation sont ensuite chromatographiés sur 200 g de silice. On sépare :

- élution 50 % benzène, 50 % éther de pétrole : 200 mg d'isomères méthéniques dus au rayonnement UV parasite.
- élution benzène : 120 mg de peroxyde exocyclique 70 ou 71.
- élution 10 % éther - 90 % éther de pétrole : 1200 mg de peroxyde endocyclique 68 ou 69.

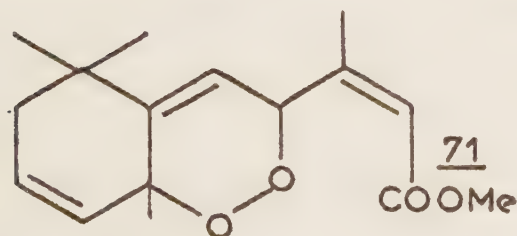


Analyse $C_{16}H_{22}O_4$	Calc. %	: C 69,04	H 7,97	O 22,99
	Tr.	69,35	8,16	22,56

UV : $\lambda_{max} = 215 \text{ nm}$ $\epsilon = 13900$.

IR : 1720, 1660, 1210, 1155, 1080, 1037, 858 cm^{-1} .

RMN : $(CH_3)_2$ en C_1 8,81 τ ; CH_3 en C_5 8,37 τ ; CH_3 en C_9 7,77 τ 7,79 τ $J_{al} = 1,8 \text{ Hz}$; H_2^2 7,89 τ 7,93 τ 7,97 τ 8,01 τ ; OMe 6,33 τ ; H_7 4,42 τ 4,47 τ ; H_8 5,27 τ 5,32 τ $J_{7-8} = 3,5 \text{ Hz}$; H_{10} quadruplet centré sur 4,12 τ .

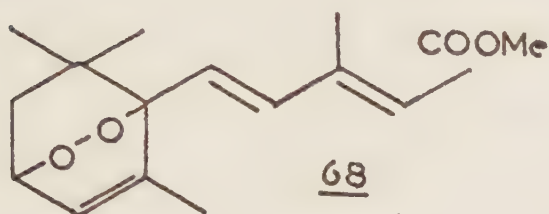


Analyse $C_{16}H_{22}O_4$	Calc. %	: C 69,04	H 7,97	O 22,99
	Tr.	69,11	8,22	23,05

UV : $\lambda_{\max} = 219 \text{ nm}$ $\epsilon = 14200$

IR : 1720, 1630, 1220, 1150, 1080, 1050, 990, 873, 855 cm^{-1} .

RMN : $(\text{CH}_3)_2$ en C_1 8,85 τ ; CH_3 en C_5 8,40 τ ; CH_3 en C_9 8,02 τ 8,05 τ $J_{1-2} = 1,5 \text{ Hz}$; H_2 7,72 τ 7,77 τ 7,94 τ 7,98 τ ; OMe 6,32 τ ; H_{10} quartet centré sur 4,35 τ $J_{1-2} = 1,5 \text{ Hz}$; H_7 4,47 τ 4,52 τ ; H_8 3,69 τ 3,74 τ $J_{7-8} = 3,5 \text{ Hz}$.

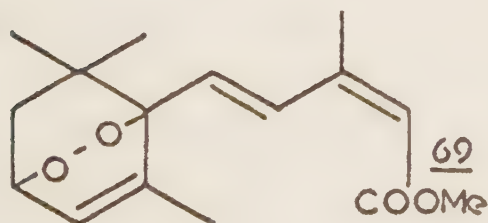


Analyse $\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{O}_4$	Calc. % :	C 69,04	H 7,97	O 22,99
	Tr.	69,00	8,18	23,26

UV : $\lambda_{\max} = 261 \text{ nm}$ $\epsilon = 22000$

IR : 1725, 1610, 1235, 1150, 1025, 960 cm^{-1} .

RMN : $(\text{CH}_3)_2$ en C_1 8,88 τ 9,05 τ ; H_2 en 2 8,62 τ 8,66 τ 8,74 τ 8,78 τ ; 7,86 τ 7,92 τ 8,07 τ 8,12 τ ; CH_3 en C_5 8,12 τ 8,14 τ $J_{1-2} = 1,7 \text{ Hz}$; CH_3 en C_9 7,57 τ 7,60 τ $J_{1-2} = 1,5 \text{ Hz}$; OMe 6,29 τ ; H_3 Heptet centré sur 5,42 τ $J = 2 \text{ Hz}$; H_4 2 quartets centrés sur 3,60 τ et 3,71 τ $J_{1-2} = 1,7 \text{ Hz}$ $J_{3-4} = 6 \text{ Hz}$; H_{10} quartet centré sur 4,16 τ $J_{1-2} = 1,5 \text{ Hz}$; H_7 et H_8 3,38 τ 3,65 τ 3,95 τ $J_{7-8} = 16 \text{ Hz}$.



F = 75°C.

Analyse	$C_{16}H_{22}O_4$	Calc.%	: C 69,04	H 7,97	O 22,99
		Tr.	68,84	7,88	23,74

UV : λ max = 260 nm ϵ 21800.

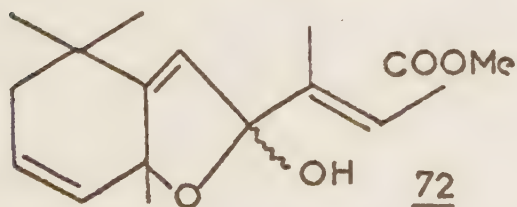
IR : 1725, 1630, 1610, 1230, 1155, 1025, 960 cm^{-1} .

RMN : $(CH_3)_2$ en C_1 8,83 τ 9,06 τ ; H_2 en C_2 8,55 τ 8,58 τ
 8,77 τ 8,80 τ 7,95 τ 7,92 τ 8,09 τ ; CH_3 en C_5 8,12 τ 8,14 τ
 $J_{1-2} = 1,7$ Hz ; CH_3 en C_9 7,95 τ 7,98 τ $J_{1-2} = 1,7$ Hz ;
 OMe 6,30 τ ; H_3 heptet centré sur 5,45 τ $J = 2$ Hz ;
 H_{10} quadruplet centré sur 4,27 τ $J_{1-2} = 1,7$ Hz ; H_4 2 qua-
 druplets centrés sur 3,63 τ et 3,72 τ $J_{1-2} = 1,7$ Hz $J_{3-4} =$
 6 Hz ; H_8 2,13 τ 2,41 τ ; H_7 3,68 τ 3,96 τ $J_{7-8} = 16,5$ Hz.

Transposition basocatalysée des peroxydes exocycliques 70 et 71

On laisse séjourner pendant une heure 200 mg de peroxyde 70 ou 71 sur une colonne de 10 grammes d'alumine, on élue ensuite avec un mélange 50 % éther, 50 % éther de pétrole. On obtient 180 mg de produit de transposition.

. Réarrangement de 70 : hémicétal 72



On obtient un mélange de deux diastéréoisomères dans les proportions 70-30.

Analyse $C_{16}H_{22}O_4$ Calc.% : C 69,04 H 7,97
Tr. 68,42 8,02

UV : $\lambda_{\max} = 221 \text{ nm}$ $\epsilon = 14000$.

IR : 3580, 3400, 1720, 1650, 1210, 1160, 1078 cm^{-1} .

RMN : 1° diastéréoisomère (70 %).

$(CH_3)_2$ en C_1 8,89 τ 8,94 τ ; CH_3 en C_5 8,38 τ ; CH_3 en C_9
7,91 τ 7,94 τ Jal = 1,5 Hz ; OMe 6,32 τ ; H_7 4,53 τ ; H_{10}
quartet centré sur 3,75 τ ; H_3 et H_4 multiplet centré sur 4,20 τ .

RMN : 2° diastéréoisomère (30 %).

$(CH_3)_2$ en C_1 8,85 τ 8,89 τ ; CH_3 en C_5 8,55 τ ; CH_3 en C_9
7,72 τ 7,75 τ Jal = 1,5 Hz ; OMe 6,32 τ ; H_7 4,48 τ ; H_{10}
quartet centré sur 3,82 τ Jal = 1,5 Hz ; H_3 et H_4 multiplet
centré sur 4,20 τ

. Réarrangement de 71 : spirolactone 72.



Les deux diastéréoisomères sont ici dans les proportions 90%-10%.

Analyse $C_{15}H_{18}O_3$ Calc. % : C 73,14 H 7,37 O 19,49
Tr. 72,67 7,40 19,31

UV : $\lambda_{\max} = 206 \text{ nm}$ $\epsilon = 18300$

IR : 1760, 1650, 1270, 1215, 1160, 1132, 1095, 1072, 1025, 921,
895, 856 cm^{-1} .

RMN : 1° diastéréoisomère 90 %.

$(\text{CH}_3)_2$ en C_1 8,72 τ 8,76 τ ; CH_3 en C_5 8,37 τ ; CH_3 en C_9 8,13 τ 8,17 τ Jal = 1,5 Hz ; H_2 en 2 7,94 τ 7,98 τ ; H_7 4,73 τ ; H_{10} quartet centré sur 4,19 τ Jal = 1,5 Hz.

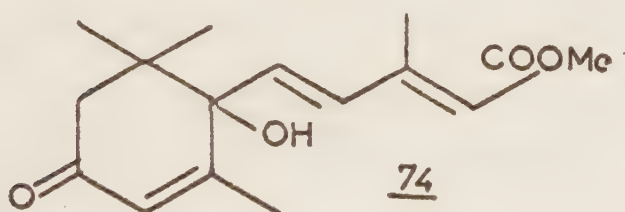
RMN : 2° diastéréoisomère 10 %.

Seuls diffèrent des pics du premier diastéréoisomère les pics suivants :

$(\text{CH}_3)_2$ en C_1 8,76 τ 8,83 τ ; CH_3 en C_5 8,42 τ ; CH_3 en C_9 7,97 τ 7,99 τ Jal = 1,5 Hz ; H_7 4,78 τ .

Transposition basocatalysée des peroxydes endocycliques 68 et 69.

On introduit 600 mg de peroxyde 68 ou 69 en solution dans l'éther de pétrole sur une colonne d'alumine. On laisse deux heures, puis ^{on} élue avec de l'éther. Le produit brut obtenu est ensuite chromatographié sur colonne de silice. On obtient au moins 500 mg de cétone, alcool ester 74 ou 75.



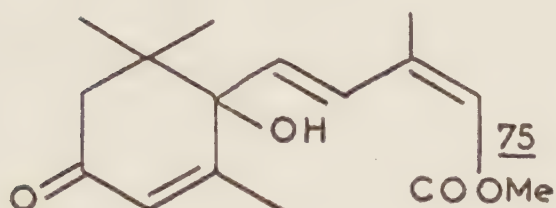
Analyse $\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{O}_4$ Calc.% : C 69,41 H 8,66 O 22,40
Tr. 69,25 8,57 21,94

UV : λ_{max} = 249 nm ϵ = 16000
 λ_{max} = 262 nm ϵ = 17000.

IR : 3610, 3480, 1720, 1670, 1630, 1610, 1235, 1158, 970 cm^{-1} .

RMN : $(\text{CH}_3)_2$ en C_1 8,90 τ 8,98 τ ; CH_3 en C_5 8,07 τ 8,10 τ
Jal = 1,7 Hz ; CH_3 en C_9 7,71 τ 7,73 τ Jal = 1,5 Hz ; H_2 en C_2

7,60 τ 7,67 τ ; OMe 6,29 τ ; H₄ quartet centré sur 4,16 τ Jal = 1,7 Hz ; H₁₀ quartet centré sur 4,06 τ Jal = 1,5 Hz ; H₇ 3,36 τ 3,62 τ ; H₈ 3,73 τ 3,99 τ J₇₋₈ = 16,8 Hz.



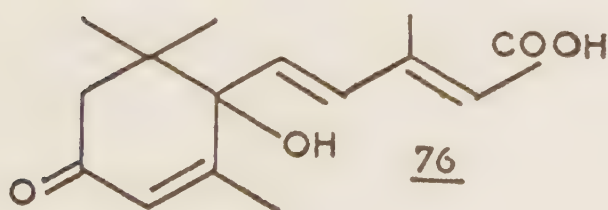
Analyse C₁₆H₂₂O₄ Calc. % : C 69,41 H 8,66 O 22,40
Tr. 69,04 7,97 22,99

UV : λ max = 266 nm ϵ = 18500.

IR : 3620, 3460, 1720, 1670, 1630, 1610, 1235, 1155, 970 cm⁻¹.

RMN : (CH₃)₂ en C₁ 8,89 τ 8,97 τ ; CH₃ en C₅ 8,04 τ 8,07 τ
Jal = 1,7 Hz ; CH₃ en C₉ 7,95 τ 7,98 τ Jal = 1,5 Hz ; H₂ en C₂
7,60 τ 7,65 τ ; OMe 6,30 τ ; H₁₀ quartet centré sur 4,26 τ
Jal = 1,7 Hz ; H₄ quartet centré sur 4,04 τ Jal = 1,7 Hz ;
H₇ 3,68 τ 3,94 τ ; H₈ 1,99 τ 2,25 τ J₇₋₈ = 16,8 Hz.

74 et 75 sont saponifiés   20  par NaOH N/10 dans le méthanol. La saponification qui dure environ 5 heures est suivie en UV.



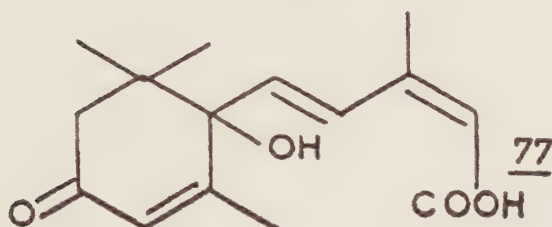
F = 159 C.

Analyse $C_{15}H_{20}O_4$ Calc.% : C 68,16 H 7,63 O 24,21
Tr. 67,98 7,49 24,35

UV : λ max = 242 nm ϵ = 16000

IR : 1680, 1650, 1630, 1605, 980 cm^{-1} . $CDCl_3$

RMN (acétone hexadeutérée) : $(CH_3)_2$ en C_1 8,92 τ 8,96 τ ;
 CH_3 en C_5 8,08 τ ; CH_3 en C_9 7,68 τ ; H_4 et H_{10} 4,13 τ ;
 H_8 3,22 τ 3,48 τ ; H_7 3,53 τ 3,79 τ J_{7-8} = 16 Hz.



F = 190°C.

Analyse $C_{15}H_{20}O_4$ Calc.% : C 68,16 H 7,63 O 24,21
Tr. 67,80 7,74 23,71

UV : λ max = 254 nm ϵ = 17000.

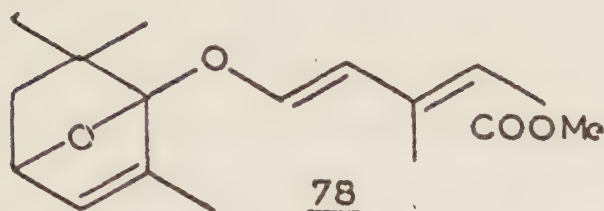
IR.: 1685, 1650, 1630, 1605, 982 cm^{-1} . $CDCl_3$

RMN : (acétone hexadeutérée) : $(CH_3)_2$ en C_1 8,94 τ 8,97 τ ;
 CH_3 en C_5 8,10 τ ; CH_3 en C_9 7,94 τ ; H_4 4,17 τ ; H_{10} 4,28 τ ;
 H_8 1,97 τ 2,22 τ ; H_7 3,52 τ 3,78 τ J_{7-8} = 16 Hz.

Transposition thermique des peroxydes endocycliques 68 et 69 ;
éthers vinyliques 78 et 79.

On porte à 120° pendant 12 heures une solution de 500 mg de peroxyde 68 ou 69 dans 25 cm^3 de paraxylène. Après chromatographie sur silice du mélange brut (50 g ; élution 20 % éther - 80 % éther de pétrole), on obtient 400 mg d'éther

vinyle 78 ou 79.



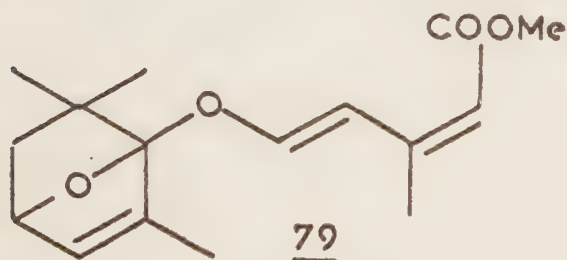
F = 97°C.

Analyse	$C_{16}H_{22}O_4$	Calc.	:	C 69,04	H 7,97	O, 22,99
		Tr.		68,48	8,01	23,17

UV : $\lambda_{max} = 283 \text{ nm}$ $\epsilon = 19500$.

IR : 1715, 1600, 1290, 1220, 1165, 1150, 1090, 1040, 1030, 973, 962, 950 cm^{-1} .

RMN : $(CH_3)_2$ en C_1 8,82 τ 8,99 τ ; H_2 en C_2 8,60 τ 8,79 τ 7,93 τ 8,02 τ 8,12 τ 8,17 τ ; CH_3 en C_5 8,17 τ 8,20 τ Jal = 1,7 Hz ; CH_3 en C_9 7,71 τ 7,73 τ Jal = 1 Hz ; OMe 6,31 τ ; H_3 5,26 τ 5,30 τ 5,36 τ 5,39 τ ; H_{10} quartet centré sur 4,32 τ Jal = 1 Hz ; H_4 quartet centré sur 3,79 τ Jal = 1,7 Hz ; H_7 et H_8 2,81 τ 3,02 τ 3,88 τ 4,07 τ $J_{7-8} = 13 \text{ Hz}$.



F = 107°C.

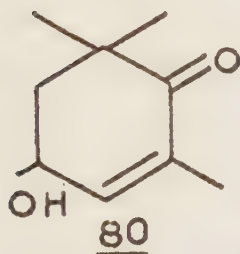
Analyse	$C_{16}H_{22}O_4$	Calc.%	:	C 69,04	H 7,97	O 22,99
		Tr.		69,34	8,00	22,86

UV : λ max = 280 nm ϵ = 20300

IR : 1715, 1640, 1600, 1296, 1220, 1145, 1090, 1040, 1030, 975, 960, 940 cm^{-1} .

RMN : (CH_3) en C_1 8,82 τ 9,00 τ ; CH_3 en C_9 8,04 τ 8,07 τ
 Jal = 1,5 Hz ; CH_3 en C_5 8,18 τ 8,21 τ Jal = 1,7 Hz ; H_2 en 2
 8,07 τ 8,14 τ 8,62 τ 8,79 τ ; OMe 6,32 τ ; H_3 5,31 τ 5,35 τ
 5,39 τ 5,43 τ ; H_{10} quartet centré sur 4,35 τ Jal = 1,5 Hz ;
 H_4 quartet centré sur 3,86 τ Jal = 2 Hz ; H_7 et H_8 2,37 τ 2,58 τ
 2,86 τ 3,07 τ J_{7-8} = 13 Hz.

Coupure acide des esters vinyliques 78 et 79 cétone alcool 80. 400 mg d'ester 78 ou 79 sont laissés pendant cinq minutes dans 25 cm^3 de méthanol à 1 % de H_2SO_4 . On neutralise avec NaHCO_3 on ajoute 200 cm^3 H_2O , extrait à l'éther, sèche sur Na_2SO_4 et, évapore, le solvant. On chromatographie ensuite sur deux plaques de SiO_2 fluorescente que l'on élue avec un mélange 50 % méthyl-éther cétone 50 % heptane ; on obtient 200 mg de cétone alcool 80.



Analyse $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_2$ Calc.% : C 70,10 H 9,15
 Tr. 69,77 9,20

UV : λ max = 234 nm ϵ = 7400.

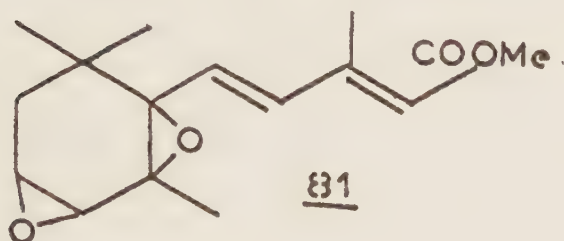
IR : 3600, 3430, 1675, 1040, 1015 cm^{-1} .

RMN : (CH_3) en C_1 8,85 τ 8,88 τ ; CH_3 en C_5 8,22 τ 8,24 τ Jal =

1,7 Hz ; H_3 5,40 τ largeur à demi hauteur 20 Hz ; H_4 3,33 τ .

Transposition thermique des peroxydes 68 et 69 en présence de bases organiques : diépoxydes 81 et 82.

On maintient à 120° pendant 8 heures une solution de 1 g de peroxyde 68 ou 69 dans 50 cm³ de xylène + 5 cm³ de quinoléine (ou pyridine). On chromatographie sur 100 grammes de silice on obtient 600 mg de diépoxyde 81 ou 82 (élution 20 % éther 80 % éther de pétrole).



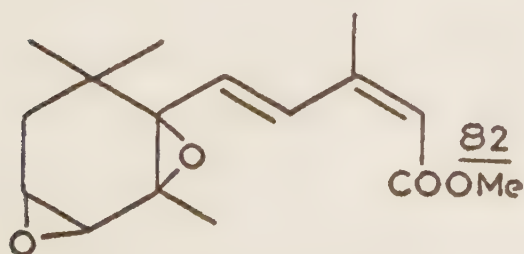
F = 93-94°C.

Analyse $C_{16}H_{22}O_4$	Calc. %	C 69,04	H 7,97	O 22,99
	Tr.	68,81	7,70	22,55

UV : λ max = 268 nm ϵ = 30000

IR : 1720, 1620, 1225, 1155, 1075, 1053, 1038, 978 cm⁻¹.

RMN : $(CH_3)_2$ en C_1 8,84 τ 9,10 τ ; CH_3 en C_5 8,58 τ ; H_2 en 2 8,33 τ 8,42 τ ; CH_3 en C_9 7,68 τ 7,70 τ Jal = 1,5 Hz H_3 et H_4 6,82 τ 6,88 τ 6,96 τ 7,03 τ 7,11 τ ; OMe 6,28 τ ; H_{10} quartet centré sur 4,18 τ Jal = 1,5 Hz H_7 et 8 3,72 τ .



F = 91°C.

Analyse $C_{16}H_{22}O_4$ Calc.% : C 69,04 H 7,97 O 22,99
Tr. 68,74 7,78 22,99

UV : $\lambda_{\max} = 267 \text{ nm}$ $\epsilon = 19800$.

IR : 1720, 1630, 1600, 1230, 1155, 1045, 1015, 985, 917 cm^{-1} .

RMN : $(CH_3)_2$ en C_1 8,86 τ 9,07 τ CH_3 en C 8,58 τ H_2 en 2

8,33 τ 8,42 τ ; CH_3 en C_9 7,96 τ 7,98 τ $J_{1-2} = 1,5 \text{ Hz}$

H_3 et H_4 6,82 τ 6,88 τ 6,94 τ 6,96 τ 7,03 τ 7,11 τ ; OMe

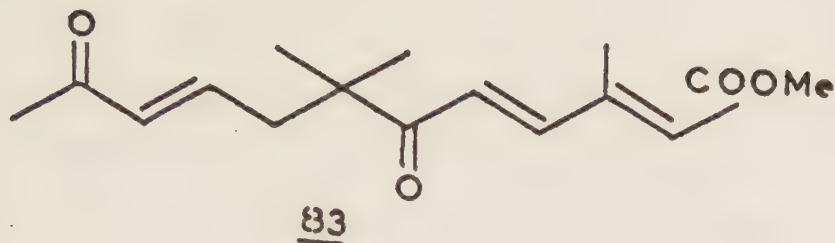
6,32 τ ; H_{10} quartet centré sur 4,28 τ $J_{1-2} = 1,5 \text{ Hz}$; H_7 et

H_8 2,23 τ 2,49 τ 3,68 τ 3,95 τ $J_{7-8} = 16,5 \text{ Hz}$.

Transposition des diépoxydes 81 ou 82 en présence de diéthérate de BF_3 dicétones 83 ou 84.

A 500 mg de diépoxyde 81 ou 82 on ajoute 25 cm^3 de benzène et une goutte de diéthérate de BF_3 , à 5°C. Au bout de 30 secondes on ajoute 100 cm^3 H_2O , extrait à l'éther, sèche ^{on} sur Na_2SO_4 et évapore le solvant. On chromatographie sur 50 g de SiO_2 . On obtient 250 mg de dicétone 83 ou 84 (élution 50 % éther 50 % éther de pétrole).

Transposition des peroxydes 68 ou 69 par le réactif de Fenton. A 500 mg de peroxyde 68 ou 69 on ajoute 0,2 g de $FeSO_4$, 7 H_2O ; 1 cm^3 H_2O distillée ; 5 cm^3 de dioxanne et la quantité de H_2SO_4 nécessaire pour ajuster le pH à 3. On laisse 6 heures à 5°, extrait à l'éther, sèche sur Na_2SO_4 et évapore le solvant. On chromatographie sur 50 g de silice, on obtient 250 mg de dicétone ester 83 ou 84 (élution 50 % éther, 50 % éther de pétrole).



F = 62°C.

Analyse $C_{16}H_{22}O_4$	Calc. % :	C 69,04	H 7,97	O 22,99
	Tr. ,	68,82	7,79	23,38

UV : λ max = 225 nm ϵ = 15000

λ max = 279 nm ϵ = 26600.

IR : 1720, 1630, 1600, 1225, 1160, 1040, 982 cm^{-1} .

RMN : $(CH_3)_2$ en C_1 8,77 τ ; CH_3 en C_5 7,78 τ ; CH_3 en C_9 7,66 τ

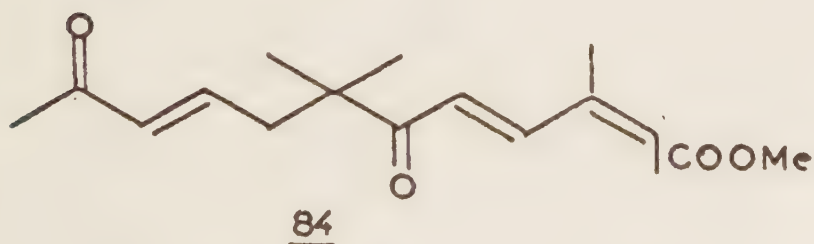
7,68 τ Jal = 1,5 Hz ; H_2 en C_2 7,46 τ 7,57 τ J_{2-3} = 7,3 Hz ;

OMe 6,27 τ ; H_4 3,13 τ 3,27 τ 3,41 τ 3,52 τ J_{2-3} = 7,3 Hz.

J_{3-4} = 16 Hz ; H_7 et H_8 2,53 τ 2,81 τ 3,01 τ 3,28 τ J_{7-8} = 15,5 Hz

H_{10} quartet centré sur 3,88 τ Jal = 1,5 Hz ; H_3 3,02 τ 3,13 τ

3,27 τ ; 3,41 τ 3,52 τ J_{3-4} = 16 Hz J_{2-3} = 7,3 Hz.



Analyse $C_{16}H_{22}O_4$	Calc. % :	C 69,04	H 7,97
	Tr.	69,25	8,02

UV : λ max = 224 nm ϵ = 14800.

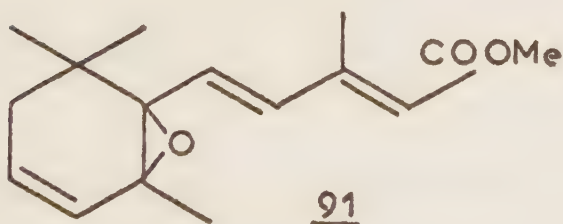
λ max = 277 nm ϵ = 20000.

IR : 1725, 1675, 1620, 1590, 1230, 1155, 980, 920, 870 cm^{-1} .

RMN : $(\text{CH}_3)_2$ en C_1 8,78 τ ; CH_3 en C_9 7,92 τ 7,95 τ $J_{1-2} = 1,5 \text{ Hz}$; H_2 en C_2 7,47 τ 7,58 τ $J_{3-2} = 7 \text{ Hz}$; CH_3 en C_5 7,77 τ ; OMe 6,25 τ ; H_{10} quartet centré sur 4,01 τ $J_{1-2} = 1,5 \text{ Hz}$; H_4 3,82 τ 4,06 τ $J_{4-3} = 16 \text{ Hz}$; H_3 3,02 τ 3,14 τ 3,27 τ 3,37 τ 3,52 τ $J_{3-4} = 16 \text{ Hz}$ $J_{3-2} = 7 \text{ Hz}$; H_7 et H_8 3,10 τ 3,37 τ 1,29 τ 1,56 τ $J_{7-8} = 15,5 \text{ Hz}$.

Action de la triphényl phosphine sur les peroxydes 68 et 69.

On porte pendant 3 heures à 100° une solution de 1,4 grammes de 68 ou 69 et de 3,5 g de triphénylphosphine dans 50 cm^3 de xylène. On chromatographie sur 150 grammes de silice. On obtient avec comme éluant 10 % éther 90 % éther de pétrole, 840 mg d'époxyde 91 ou 92 et avec 20 % éther 80 % éther de pétrole 280 mg d'un mélange de 87 et 89 ou 88 et 90.



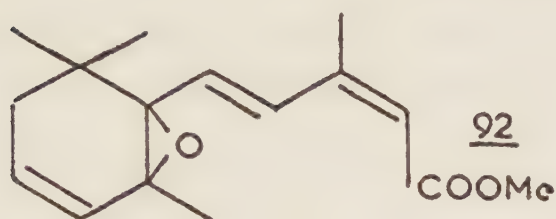
Analyse $\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{O}_3$	Calc. % : C 73,25	H 8,45	O 18,30
	Tr. 73,30	8,39	18,60

UV : $\lambda_{\text{max}} = 270 \text{ nm}$ $\epsilon = 27800$.

IR : 1720, 1630, 1230, 1160, 1070, 1047, 985, 917, 905, 860, 847 cm^{-1} .

RMN : $(\text{CH}_3)_2$ en C_1 8,93 τ 8,98 τ ; CH_3 en C_5 8,72 τ CH_3 en C_9 7,67 τ ; H_2 en C_2 7,93 τ 8,16 τ 8,22 τ 8,27 τ , OMe 6,28 τ ;

H₃₋₄ et 10 4,16τ 4,22τ ; H₇ et 8 3,59τ .

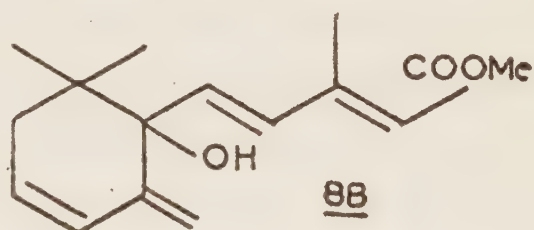
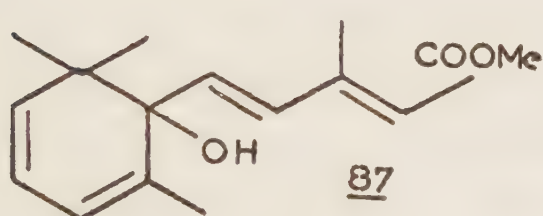


Analyse C₁₆H₂₂O₃ Calc.% : C 73,25 H 8,45 O 18,30
Tr. 72,70 8,65 18,50

UV : λ max = 271 nm ε = 20000

IR : 1720, 1610, 1230, 1155, 1070, 1040, 970, 922, 870 cm⁻¹.

RMN : (CH₃)₂ en C₁ 8,96τ ; CH₃ en C₅ 8,68τ ; CH₃ en C₉ 7,94τ
7,97τ Jal = 1,5 Hz ; OMe 6,33τ ; H₃₋₄ et 10 4,16τ 4,22τ
4,28τ ; H₇ et 8 2,17τ 2,43τ 3,52τ 3,78τ J_{7 8} = 16 Hz.



Ils sont dans la proportion 33 % 66 %.

Analyse C₁₆H₂₂O₃ Calc.% : C 73,25 H 8,45
Tr. 73,42 8,50

UV : λ max = 232 nm, 239 nm, 268 nm.

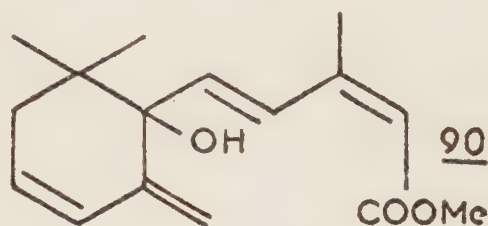
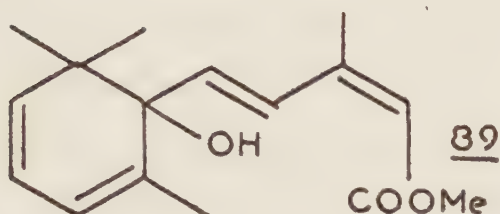
IR : 3600, 1720, 1610, 1230, 1155, 1035, 970 cm⁻¹.

RMN 60 : (CH₃)₂ en C₁ 8,03τ 9,01τ ; CH₃ en C₅ 8,29τ 8,31τ

Jal = 1,5 Hz ; CH₃ en C₉ 7,73τ ; OMe 6,30τ H₂ 3 et 4 multiplet
centré sur 4,30τ ; H₁₀ quartet centré sur 4,20τ Jal = 1,5 Hz ;

H₇ et H₈ 3,32τ 3,58τ 3,62τ 3,89τ J₇₈ = 16,5 Hz.

RMN 61 : (CH₃)₂ en C₁ 9,04τ 9,08τ ; H₂ en C₂ 7,90τ CH₃ en C₉ 7,73τ ; OMe 6,30τ ; méthène en C₅ 4,82τ 5,00τ ; H₁₀ 4,20τ ; H₇ et H₈ 3,32τ 3,58τ 3,67τ 3,92τ J₇₋₈ = 16,5 Hz.



On a ici également 66 % de 63 et 33 % de 62.

Analyse C ₁₆ H ₂₂ O ₃	Calc. %	C 73,25	H 8,45	O 18,30
	Tr.	73,19	8,33	18,39

UV : λ max = 232 nm 267 nm.

IR : 3600, 1710, 1630, 1600, 1230, 1155, 1045, 980 cm⁻¹.

RMN 88 : (CH₃)₂ en C₁ 8,93τ 9,01τ ; CH₃ en C₅ 8,26τ 8,29τ
J_{al} = 1,5 Hz ; CH₃ en C₉ 7,73τ ; OMe 6,32τ ; H₁₀, H₂, H₃ et H₄ multiplet centré sur 4,35τ ; H₇ et H₈ 2,05τ , 2,32τ , 3,54τ , 3,81τ J₇₋₈ = 16,2 Hz.

RMN 90 : (CH₃)₂ en C₁ 9,01τ 9,07τ ; CH₃ en C₉ 8,02τ ; OMe 6,32τ ; méthène en C₅ 4,78τ 5,02τ ; H₇ et H₈ 2,03τ 2,30τ 3,61τ 3,87τ J₇₈ = 16,5 Hz.

BIBLIOGRAPHIE

- 1) A. WINDAUS et J. BRUNKEN. Ann. Chem. (1928), 460, 225.
- 2) J.S. GRIFFITH dans : "Oxygen in animal organism"
Mac Millan. New-York (1964), 141.
- 3) C.A. COULSON dans : "Valence". Clarendon-Press. Oxford (1956).
- 4) J.H. VAN VLECK dans : "The theory of electric and magnetic
susceptibilities". University Press. Oxford (1932).
- 5) C. REID Quart. Rev (1958), 12, 205.
- 6) A.M. WINER et K.D. BAYES. J. phys. Chem. (1966), 70, 302.
- 7) A. VALLANCE-JONES et A.W. HARRISSON
J. atmospheric. Terrest. Phys. (1958), 13, 45.
- 8) R.A. YOUNG et G. BLACK. J. chem. Phys. (1965), 42, 3740.
- 9) L.W. BADER et E.A. OGRIYZLO. Discuss. Faraday. Soc. (1964),
37, 46.
- 10) J.G. CALVERT et J.N. PITTS. Jr. dans "Photochemistry"
John.Wiley. New-York (1961).
- 11) A. SCHÖNBERG. Ber. (1934), 67, 633.
- 12) A. SCHÖNBERG. Ann. Chem. (1935), 518, 299.
- 13) G.O. SCHENCK et K. ZIEGLER. Naturwissenschaften. (1944), 32, 157.
- 14) G.O. SCHENCK. Naturwissenschaften. (1953), 40, 212.
- 15) K. GOLLNICK et G.O. SCHENCK. dans "Pure and applied Chemistry"
1964, 9, 507.
- 16) G.O. SCHENCK et E. KOCH. Z. Elektrochem. (1960), 64, 170.
- 17) R. LIVINGSTON. J. chem. Phys. (1958), 55, 887.
- 18) R. LIVINGSTON et D.W. TANNER. Trans. Faraday. Soc.
(1958), 54, 765.
- 19) R. LIVINGSTON et K.E. ARVENS. J. amer. chem. Soc. (1956), 78, 3301

- 20) G. ÖSTER, J.S. BELLIN, R.W. KIMBALL et M.E. SCHRADER. J. amer. chem. Soc. (1959), 81, 5095.
- 21) G. ÖSTER et A.H. ADELMAN. J. amer. chem. Soc. (1956), 78, 913.
- 22) H. TSUBUMORA et R.S. MULLIKEN. J. amer. Chem. Soc. (1960), 82, 5966.
- 23) K. GOLLNICK, S. SCHROETER, G. OHLOFF, G. SCHADE et G.O. SCHENCK. Ann. Chem. (1965), 687, 14.
- 24) G.O. SCHENCK, K. GOLLNICK, G. BUCHWALD, S. SCHROETER et G.O. OHLOFF. Ann. Chem. (1964), 674, 93.
- 25) E.J. BOWEN dans "Advances in photochemistry" Vol. 1. W.A. NOYES, G.S. HAMMOND et J.N. PITTS. Jr. Editeurs. Interscience. Publishers. New-York (1963)
- 26) J. BOURDON et B. SCHNURIGER. Photochem. Photobiol. (1965), 5, 507.
- 27) H. KAUTSKY et A. HIRSCH. Ber. (1931), 64, 2677.
- 28) H. KAUTSKY, H. de BRUIN, R. NEUWIRTH et W. BAUMEISTER. Ber. (1933), 66, 1588.
- 29) H. KAUTSKY, A. HIRSCH et F. DAVIDSHOFFER. Ber. (1932), 65, 1762.
- 30) H. KAUTSKY, A. HIRSCH et W. FLESH. Ber. (1935), 68, 152.
- 31) C.S. FOOTE et S. WEXLER. J. amer. chem. Soc. (1964), 86, 3880.
- 32) C.S. FOOTE et S. WEXLER. J. amer. chem. Soc. (1964), 86, 3879.
- 33) E.J. COREY et W.C. TAYLOR. J. Amer. chem. Soc. (1964), 86, 3881.
- 34) S. WEXLER. Ph. D. Thésis. U.C.L.A. (1965).
- 35) K.H. SCHULTE-ELTE. Dissertation. Université de Göttingen (1961).
- 36) C.S. FOOTE. The Vortex. (1966), 27, 436.
- 37) P.A. LEIGHTON. "Photochemistry of air pollution" Academic - Press. New-York (1961), 47.
- 38) R.G.W. NORRISH. Proc. Chem. Soc. (1958) 247.
- 39) B.A. TRUSH. Chemistry in Britain (1966), 2, 289.
- 40) S.M. FONER et R.L. HUDSON. J. chem. Phys. (1956), 25, 601.

- 41) L. ELIAS, E.A. OGRYZLO et H.I. SCHIFF.
Canad. J. Chem. (1959), 37, 1680.
- 42) S.J. ARNOLD, E.A. OGRYZLO et H. WITZE
J. chem. Phys. (1964) 40, 1769.
- 43) E.Mc. KEOWN et W.A. WATERS. Nature (1964), 203, 1063.
- 44) A.U. KHAN et M. KASHA. J. amer. chem. Soc. (1966), 88, 1574.
- 45) J.S. ARNOLD, R.J. BROWNE et E.A. OGRYZLO.
Photochem. Photobiol. (1965), 4, 963.
- 46) K. KAWAOKA, A.U. KHAN et D.R. KEARNS.
J. chem. Phys. (1967), 46, 1842.
- 47) R. HIGGINS, C.S. FOOTE et H. CHENG. J. amer. chem. Soc.
(1968) sous presse.
- 48) T. WILSON. J. amer. chem. Soc. (1966), 88, 2898.
- 49) G.O. SCHENCK et K. GOLLNICK. Forschungbericht des Landes
Nordrhein-Westfalen N° 1256 (1963).
- 50) K. GOLLNICK et G.O. SCHENCK.
"1,4. Cycloaddition réactions" Hamer. Ed. Academic-Press
New-York (1967).
- 51) Y. A. ARBUZOW. Russian Chemical review (1965), 34, 558.
- 52) A. SCHÖNBERG, G.O. SCHENCK, O.A. NEUMÜLLER.
"Preparative Organic Photochemistry". Springer Verlag. Berlin.
1968).
- 53) D. DUVEEN et A. WILLEMART. C.R. Acad. Sci. (1938), 207, 1226.
- 54) E.J. AGNELLO, R. PINSON et G.D. LAUBACH.
J. Amer. chem. Soc. (1956), 78, 4756.
- 55) K. GOLLNICK "Advances in photochemistry". Vol. 5
W.A. NOYES, G.S. HAMMOND, et J.N. PITTS. Jr. Editeurs.
Interscience Publishers. New-York (1968).
- 56) K. GOLLNICK et G. SCHADE. Tétraédron letters (1968) 689.
- 57) A. NICKON et J.F. BAGLI. J. amer. chem. Soc. (1966), 88, 1498.
- 58) A. NICKON et W.L. MENDELSON. J. amer. chem. Soc. (1965), 87, 3921.

- 59) G.O. SCHENCK et K. ZIEGLER. Naturwissenschaften (1944), 32, 157.
Brevet Allemand 752. 437 (1941).
- 60) Berichte von Schimmel über ätherische Öle, Riechstoffe, usw...
(1908). 108 ; Chem. Zbl. (1908), 79 part 1, 1838.
- 61) P. BLADON, R.B. CLAYTON, C.W. GREENHAL, H.B. HENBEST, E.R. H.
JONER, B.J. LOVELL, G. SILVERSTONE, G.W. WOODS, G.F. WOODS.
J. chem. Soc. (1952). 4883.
- 62) G.D. LAUBACH, E.C. SCHREIBER, E.J. AGNELLO et K.J. BRUNINGS.
J. amer. chem. Soc. (1956), 78, 4743.
- 63) G.O. SCHENCK et R. WIRTZ. Naturwissenschaften (1953), 40, 581.
- 64) G. OHLOFF, E. KLEIN et G.O. SCHENCK Angew. Chem. (1961), 73, 578.
- 65) H.H. SELIGER et W.D. Mc. ELROY "Light : Physical and biological
action". Academic-Press. New-York. (1965).
- 66) J.B. THOMAS "Primary photoprocesses in biology"
Interscience Publishers. New-York (1965).
- 67) GRIFFITHS, W.R. SISTROM, G. COHEN-BAZIRE, R.Y. STANIER.
Nature (1955), 176, 1211.
- 68) M. GRIFFITHS, R.Y. STANIER. J. gen. microbiol. (1956), 14, 698.
- 69) W.R. SISTROM, M. GRIFFITHS, R.Y. STANIER.
J. cell. Comp. Physiol. (1956), 48, 459.
- 70) M. DWORKIN. J. gen. Physiol. (1958) 41, 1099.
- 71) G. COHEN-BAZIRE et R.Y. STANIER. Nature (1958), 181, 250.
- 72) R.C. FULLER et I.C. ANDERSON. Nature (1958), 181, 252.
- 73) M. DWORKIN. Nature (1959), 184, 1891.
- 74) T.W. GOODWIN et H.G. OSMAN. Biochem. J. (1953), 53, 541.
- 75) J.H. BURNETT dans "Chemistry and biochemistry of plants pigments"
T.W. GOODWIN éditeur. Academic-Press. New-York (1965).
- 76) R. KUNISAWA et R.Y. STANIER. Arch. Mikrobiol (1958), 31, 146.
- 77) M.M. MATHEWS. Photochem. Photobiol. (1964), 3, 75.

- 78) M.M. MATHEWS. Photochem. Photobiol (1963), 2, 1.
- 79) D.S. ROBERTSON, M.D. BACHMANN et I.C. ANDERSON. Photochem. Photobiol (1966) 5, 797.
- 80) H.Y. YAMAMOTO, T.O.M. NAKAYAMA et C.O. CHICHESTER. Arch. biochem. biophys. (1962), 97, 168.
- 81) N.I. KRINSKY. Biochim. biophys. Acta (1964), 88, 487.
- 82) K.H. LEE et H.Y. YAMAMOTO. Photochem. Photobiol. (1968), 7, 101.
- 83) M. MOUSSERON-CANET, J.C. MANI et J.P. DALLE. Bull. Soc. Chim. (1967) 608.
- 84) O.L. CHAPMAN et R.W. KING. J. amer. chem. Soc. (1964), 86, 1257.
- 85) M. KORNBLUM et H.E. DE LA MARE. J. amer. chem. Soc. (1951) 73, 880.
- 86) W. RIGBY. J. chem. Soc (1950), 1907.
- 87) K. TSUDA, T. ASAI, Y. SATO et T. TANAKA. Chem. pharm. Bull. (Tokyo (1959), 7, 534.
- 88) Y. FUSHIKAZI et M. SAITO. Bull. Univ. Osaka., 1958, 6, 155.
- 89) P. LEGENDRE. Thèse. Université de Montpellier 1963.
- 90) E.H. FARMER et A. SUNDRALINGAM. J. chem. Soc. (1942) 121.
- 91) E.H. FARMER et D.A. SUTTON. J. chem. Soc. (1946) 10.
- 92) T. SAKAN, S. ISOE et S. BE. HYON. Tétrahédron letters (1967) 1623.
- 93) J. BRICOUT, R. VIANI, F. MÜGGLER-CHAVAN, J.P. MARION, D. REYMOND et R. HEGLI. Helv. chim. Acta. (1967), 50, 1517.
- 94) K. IMA, Y. SAKATO, H. FUKAMI. Tétrahédron letters (1968) 2777.
- 95) M. MOUSSERON-CANET, J.C. MANI, J.P. DALLE et J.L. OLIVE. Bull. Soc. chim. (1966) 3874.
- 96) R. HODGES et A.L. PORTE. Tétrahédron (1964), 20, 1463.
- 97) T. WADA et D. SATOH. Chem. pharm. bull (1964), 12, 752.
- 98) B.C.L. WEEDON. Chemistry in Britain (1967) 424.
- 99) F.J. PETRACEK et L. ZECHMEISTER. J. amer. chem. Soc. (1956), 78, 1427.

- 78) M.M. MATHEWS. Photochem. Photobiol (1963), 2, 1.
- 79) D.S. ROBERTSON, M.D. BACHMANN et I.C. ANDERSON. Photochem. Photobiol (1966) 5, 797.
- 80) H.Y. YAMAMOTO, T.O.M. NAKAYAMA et C.O. CHICHESTER. Arch. biochem. biophys. (1962), 97, 168.
- 81) N.I. KRINSKY. Biochim. biophys. Acta (1964), 88, 487.
- 82) K.H. LEE et H.Y. YAMAMOTO. Photochem. Photobiol. (1968), 7, 101.
- 83) M. MOUSSERON-CANET, J.C. MANI et J.P. DALLE. Bull. Soc. Chim. (1967) 608.
- 84) O.L. CHAPMAN et R.W. KING. J. amer. chem. Soc. (1964), 86, 1257.
- 85) M. KORNBLUM et H.E. DE LA MARE. J. amer. chem. Soc. (1951) 73, 880.
- 86) W. RIGBY. J. chem. Soc (1950), 1907.
- 87) K. TSUDA, T. ASAI, Y. SATO et T. TANAKA. Chem. pharm. Bull. (Tokyo (1959), 7, 534.
- 88) Y. FUSHIKAZI et M. SAITO. Bull. Univ. Osaka., 1958, 6, 155.
- 89) P. LEGENDRE. Thèse. Université de Montpellier 1963.
- 90) E.H. FARMER et A. SUNDRALINGAM. J. chem. Soc. (1942) 121.
- 91) E.H. FARMER et D.A. SUTTON. J. chem. Soc. (1946) 10.
- 92) T. SAKAN, S. ISOE et S. BE. HYON. Tétrahédron letters (1967) 1623.
- 93) J. BRICOUT, R. VIANI, F. MÜGGLER-CHAVAN, J.P. MARION, D. REYMOND et R. HEGLI. Helv. chim. Acta. (1967), 50, 1517.
- 94) K. IMA, Y. SAKATO, H. FUKAMI. Tétrahédron letters (1968) 2777.
- 95) M. MOUSSERON-CANET, J.C. MANI, J.P. DALLE et J.L. OLIVE. Bull. Soc. chim. (1966) 3874.
- 96) R. HODGES et A.L. PORTE. Tétrahédron (1964), 20, 1463.
- 97) T. WADA et D. SATOH. Chem. pharm. bull (1964), 12, 752.
- 98) B.C.L. WEEDON. Chemistry in Britain (1967) 424.
- 99) F.J. PETRACEK et L. ZECHMEISTER. J. amer. chem. Soc. (1956), 78, 1427.

- 100) J.B. DAVIS et B.C.L. WEEDON. Proc. chem. Soc. (1960) 182.
- 101) M. MOUSSERON-CANET, J.P. DALLE et J.C. MANI. Photochem. Photobiol. (1968). sous presse.
- 102) J.P. DALLE, M. MOUSSERON-CANET et J.C. MANI. Bull. Soc. Chim (1968). sous presse.
- 103) H.O. HUISMAN, A. SMIT, S. VROMEN et D.G.M. FISHER Rec. Trav. chim. Pays-Bas (1952), 71, 899.
- 104) H.O. HUISMAN, A. SMIT, P.H. VAN LEEUWEN et J.H. van RIJ. Rec. Trav. chim. Pays-Bas (1956), 75, 977.
- 105) M. MOUSSERON-CANET, J.C. MANI, J.L. OLIVE et J.P. DALLE C.R. Acad. Sci. (1966), 262, 1397.
- 106) J.D. SURMATHIS et R. THOMMEN. J. amer. chem. Soc. (1967), 89, 180.
- 107) L. HORNER et W. JURGELEIT. Ann. Chem. (1955), 138, 591.
- 108) D.C. DE LUCA. Ph. D. Thesis. Unniversity of Minnesota (1963).
- 109) D.H.R. BARTON et G.F. LAWS. J. chem. Soc. (1954). 52.
- 110) G. HELMS. Dissertation. Université de Gottingen. (1961).
- 111) E.A. BRAUDE et F. SONDHEIMER. J. chem. Soc. (1955). 3773.
- 112) E.L. EICHHORN et C.H. MAC GILLAVRAY. Acta. Cryst (1959), 12, 872.
- 113) C.Y. CHEN et R.J.W. LE FEVRE. J. chem. Soc. (1966).180.
- 114) M. MOUSSERON-CANET et J.C. MANI. Bull. Soc. Chim. (1966) 3295.
- 115) M. MOUSSERON-CANET et J.C. MANI. Bull. Soc. Chim. (1966) 3291.
- 116) R. BONNET, A.A. SPARK, T.L. TEE, et B.C.L. WEEDON. Proc. chem. Soc. (1965) 419.
- 117) A. JENSEN. Acta. chem. scand. (1964), 18, 2005.
- 118) A. JENSEN. Acta. chem. scand. (1966), 20, 1728.
- 119) R. BONNET, A.K. MALLAMS, T.L. TEE et B.C.L. WEEDON. Chem. Comm. (1966) 515.
- 120) L. CHOLNOKY, K. GYÖRGYFY, J. SZABOLCS, B.C.L. WEEDON et E.S. WAIGHT. Chem. Comm. (1966), 404.

- 121) J. MEINWALD, K. ERKKSON, M. HARTSHORN, Y.C. MEINWALD et T. EISNER. *Tétrahédron letters* (1968), 2959.
- 122) M. MOUSSERON-CANET, J.P. DALLE et J.C. MANI. *Bull. Soc. Chim.* (1968), 1561.
- 123) G. WALD dans "Symposium on light and life" Mc. ELROY et BLASS éditeurs. J. HOPKINS-Press. Baltimore (1961).
- 124) K. TSUKIDA, M. YOKOTA et K. IKEUCHI *Vitamins* (1966), 33, 174.
- 125) K. TSUKIDA, M. YOKOTA et K. IKEUCHI *Vitamins* (1966), 33, 179.
- 126) U. SCHWIETER, G. SAUCY, M. MONTAVON, C. VON PLANTA, R. RÜEGG et O. ISLER. *Helv. chim. Acta.* (1962), 45, 517.
- 127) R.N. GEDYE et A. NECHTAVAL. *J. chem. Soc.* (1965), 5925.
- 128) K. EITER et E. TRUSHEIT. *Angew. Chem.* (1960), 72, 948.
- 129) A. BARTISSOL. Thèse. Université de Montpellier (1966).
- 130) F.T. ADDICOTT, H.R. CARNS, J.L. LYON, O.E. SMITH, J.L. Mc MEANS. *Proc. Fitth. Intern. Conf. Natural Plant Growth. Regulators* (1964) 687.
- 131) K. OHKUMA, F.T. ADDICOTT, O.E. SMITH et W.E. THIESSEN. *Tétrahédron letters* (1965) 2529.
- 132) J.W. CORNFORTH, B.V. MILBORROW et G. RYBACK. *Nature* (1965) 206, 715. Brevet Hollandais. N° 66.048.32 (1966).
- 133) K. OHKUMA. *Agr. biol. chem.* (1965), 29, 962.
- 134) J.W. CORNFORTH, W. DRABER, B.V. MILBORROW, G. RIBACK. *Chem. Comm.* (1967), 114.
- 135) P.F. SOUTHERN et W.A. WATERS. *J. chem. Soc.* (1960) 4340.
- 136) R.A. ABROMOVITCH et K. KENASCUK. *Canad. J. Chem.* (1967), 45, 509.
- 137) H. KANNO, W.H. SCHULLER et R.V. LAWRENCE. *J. org. Chem.* (1966), 31, 4138.
- 138) W.A. PRYOR. "Introduction to free radical chemistry" Prentice Hall International London 1966.
- 139) L. ZECHMEISTER dans "Fortschritte der Chemie organischen Naturstoffe" Band XVIII p. 308. Springer. Verlag. Wien (1960).

- 140) L. CHOLNOKY, J. SZABOLCS, G. TOTH. Ann. Chem (1967), 708, 218.
- 141) M.S. BARBER, L.M. JACKMAN, C.K. WARREN et B.C.L. WEEDON
Proc. chem. Soc. (1960) 19.
- 142) M.S. BARBER, L.M. JACKMAN, C.K. WARREN et B.C.L. WEEDON
J. chem. Soc. (1961) 4019.
- 143) R.D.G. COOPER, L.M. JACKMAN et B.C.L. WEEDON. Proc. chem.
Soc. (1962) 215.
- 144) R. KUHN et H. BROCKMANN. Ber. (1933), 66, 1319.
- 145) R. KUHN et H. BROCKMANN. Ann. Chem. (1935), 516, 95.
- 146) H. YOKOYAMA et M.J. WHITE. Phytochemistry (1968) 1031.
- 147) P. De TRIBOLET et H. SCHINZ. Helv. chim. Acta (1954), 37, 2184.

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION	page
Les réactions d'oxydation photosensibilisées:	1
mécanisme	
Applications biologiques des réactions d'oxydation	15
photosensibilisées	
RESULTATS	
La photoxydation sensibilisée de composés apparentés	19
aux α et β carotènes	
La β ionone, l' α ionone et le β cyclocitrylidène acétate	19
de méthyle.	
Les β ionylidène acétates de méthyle et les 3	34
méthoxy β ionylidène acétates de méthyle	
La photoxydation sensibilisée de composés apparentés	54
aux déhydro β carotènes	
PARTIE EXPERIMENTALE	
Techniques de photoxydation	75
Série des α et β carotènes	87
Série des déhydro β carotènes	108
BIBLIOGRAPHIE	125

DEUXIEME THESE

La photoconduction des composés polyéniques :
applications au problème de la vision.

Vu et permis d'imprimer
MONTPELLIER, le
Le Recteur de l'Académie
de MONTPELLIER,

Vu et approuvé
MONTPELLIER, le
Le Doyen de la
Faculté des Sciences,

